

修士論文

高真空 ACCVD 法による
単層カーボンナノチューブの合成制御

1-85 ページ 完

平成 21 年 2 月 13 日提出

指導教員 丸山茂夫教授

76214 山本 洋平

目次

第一章 序論	4
1.1 単層カーボンナノチューブ (SWNT)	5
1.2 単層カーボンナノチューブの幾何構造	7
1.3 単層カーボンナノチューブの電子状態	9
1.3.1 グラフェンシートの電子状態	9
1.3.2 単層カーボンナノチューブの電子状態	10
1.4 単層カーボンナノチューブの生成法	12
1.4.1 アーク放電法	12
1.4.3 CVD (Chemical Vapor Deposition) 法	14
1.4.4 アルコール触媒 CVD (ACCVD) 法	15
1.5 研究背景	16
1.6 研究目的	17
第二章 単層カーボンナノチューブ合成方法	18
2.1 アルコール触媒 CVD 法による単層カーボンナノチューブの合成	19
2.2 触媒金属の担持方法	19
2.2.1 ディップコート法	20
2.2.2 触媒金属の形態	21
2.3 標準的な ACCVD 装置	23
2.3.1 装置の概要	23
2.3.2 実験方法	25
2.4 高真空 ACCVD 装置	26
2.4.1 装置の概要	26
2.4.2 シリコンヒーターの概要	28
2.4.3 シリコンヒーターの温度測定	29
2.4.4 シリコンヒーターの温度分布	30
2.4.5 実験方法	31
第三章 分析方法	32
3.1 ラマン分光法による測定	33
3.1.1 ラマン分光法の原理	33
3.1.2 共鳴ラマン散乱	34
3.1.3 マイクロラマン分光装置	35
3.1.4 単層カーボンナノチューブのラマンスペクトル	36
3.1.5 Kataura プロット	38
3.2 走査型電子顕微鏡(SEM)による観察	39
3.2.1 原理	39

3.2.2 単層カーボンナノチューブの観察方法	40
3.3 透過型電子顕微鏡(TEM) による観察	40
3.3.1 原理	40
3.3.2 観察方法	41
3.4 原子間力顕微鏡(AFM) による観察	42
3.4.1 原理	42
3.4.2 単層カーボンナノチューブの AFM 測定	43
第四章 結果と考察	45
4.1 生成条件の探索	46
4.1.1 石英基板を用いた単層カーボンナノチューブの合成	46
4.1.2 酸化膜の影響評価	49
4.1.3 不純物の影響評価	51
4.1.4 生成条件のまとめ	53
4.2 中真空領域における ACCVD 合成	54
4.2.1 標準的な ACCVD 合成条件による合成	54
4.2.2 アルゴン・水素混合ガスが与える影響の評価	57
4.2.3 1 Pa における ACCVD 合成	61
4.2.4 TEM による直径分布の測定	63
4.3 高真空領域における ACCVD 合成	65
4.3.1 10^{-2} Pa 以下における ACCVD 合成	65
4.3.2 AFM 観察による構造評価	67
4.3.3 時間変化による成長評価	68
4.4 圧力・温度の依存関係についての考察	70
4.5 単層カーボンナノチューブの直径分布変化についての考察	73
4.6 触媒の失活原因についての考察	75
第五章 結論	76
5.1 結論	77
5.2 今後の課題	78
謝辞	79
参考文献	81

第一章

序論

1.1 単層カーボンナノチューブ (SWNT)

これまで、炭素の同素体として、結合が sp^3 混成軌道により 3 次元の立体構造となるダイヤモンド及び、 sp^2 混成軌道によって 2 次元の平面構造となるグラファイト（黒鉛）が古くから知られていた。1985 年、スモーリーらの研究グループの炭素クラスター質量分析により、新たに第三の同素体としてフラーレン C_{60} が発見された[1]。このとき発見されたフラーレン C_{60} は 12 の五員環と 20 の六員環よりなるサッカーボールのような形状をしていた。その後、 C_{70} 、 C_{82} といった安定構造をとる炭素クラスターが発見された。これら内部に空洞を持つ新たな炭素の同位体はフラーレン(Fig. 1.1)と呼ばれる。

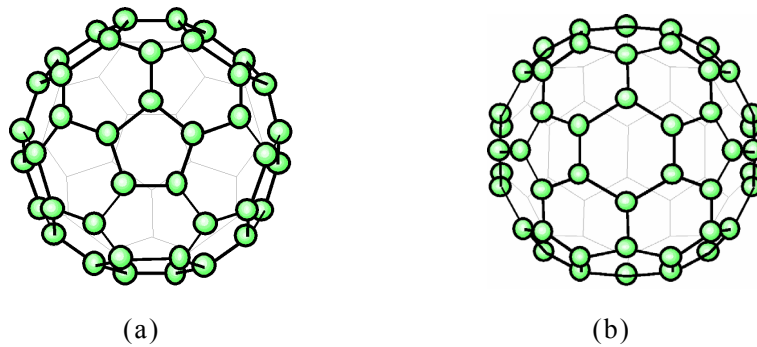


Fig. 1.1 Fullerene (a) C_{60} , (b) C_{70} .

1991 年、アーク放電によるフラーレン合成の研究過程で、飯島によって多層カーボンナノチューブ (Multi-Walled Carbon Nanotube, MWNT) が発見された[2] (Fig. 1.2). 多層カーボンナノチューブはカーボンファイバーに比べ各段に細いチューブ状の物質でグラフェンシートを円筒状に閉じた多層構造をしており、その先端にはフラーレンと同様の五員環を有するキャップにより閉じていた。続く 1993 年には筒状の構造が一層だけの単層カーボンナノチューブ (Single-Walled Carbon

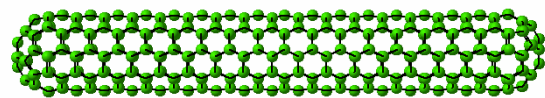
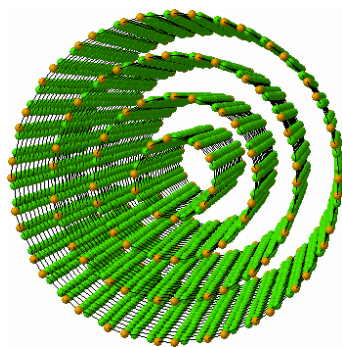


Fig. 1.2 Multi-walled carbon nanotube. Fig. 1.3 Single-walled carbon Nanotube.

Nanotube, SWNT)が発見された[3]. 単層カーボンナノチューブは直径 1~2 nm, 長さが数 μm から数 cm と高いアスペクト比を持つ物質である. この単層カーボンナノチューブはその興味深いナノレベルの形状はもちろんであるが, 例えば, グラフェンシートの巻き方によって金属性や半導体性と変化する電気伝導性や, sp^2 由来の高い機械的強度, また軸方向の高い熱伝導性という特異な物性を示し, 多くの分野で注目を集め盛んに研究がおこなわれている.

また, 単層カーボンナノチューブはナノオーダーの直径であることに加え, 特異な物理特性を持つため, デバイスへの応用也多岐にわたる. 代表的なものとして, 半導体性単層カーボンナノチューブのバンドギャップを利用したレーザーなどの光学素子や, 直径が 1 nm 程度で半導体性という特徴を利用した FET (Field Emission Transistor)などの電子素子, 先端が鋭いことを利用した FED (Field Emission Display)の電界放出型電子源. 他に, 走査型プローブ顕微鏡(SPM)の探針等がある. また, バルク状態の単層カーボンナノチューブを用いたデバイスとして, 電気 2 重層キャパシタの電極や, 燃料電池の電極触媒担持などが上げられる.

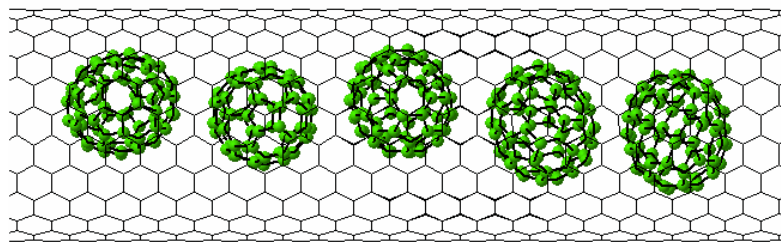


Fig. 1.4 Peapod.

最近では, 単層カーボンナノチューブの内部に C_{60} 等のフラーレンを内包したピーポッド(Peapod (Fig. 1.4))や, 二層の入れ子状になった, 二層カーボンナノチューブ(Double-Walled Carbon Nanotube, DWNT), 先端が円錐形をした単層カーボンナノホーン(single-Walled Carbon Nanohorn, SWNH)といったカーボンナノ材料も注目を集めている. SWNHはその表面積が大きいことから, ガス吸着や触媒の担持体としての利用が考えられ, DWNTは単層カーボンナノチューブと同程度の直径や長さを持ちながら, 強度が単層カーボンナノチューブより優れるという特徴を有する.

これらナノカーボン材料の中でも単層カーボンナノチューブはその構造(直径や巻き方)により電氣的, 光学的特性などの物性を制御できるという点でその注目は大きく, これら興味深い物性はこれまで多くの研究がなされて明らかになってきている. しかし未だ単層カーボンナノチューブの生成メカニズムが解明され

ておらず，その詳細な構造制御を伴う生成方法の確立には至っていないため一般的な単層カーボンナノチューブ合成法では，様々な直径分布，巻き方の分布を持つ単層カーボンナノチューブが混在して生成されてしまい，更に生成後これらを分離精製することも現在では非常に困難である．今後，単層カーボンナノチューブを用いた応用・ナノデバイスの実現には，高度な構造制御が必要不可欠であり，特にその構造を制御した生成技術が期待される場所である．

1.2 単層カーボンナノチューブの幾何構造

単層カーボンナノチューブは1枚のグラフェンシートを筒状に巻いた構造をしており，この巻き方によって単層カーボンナノチューブの構造そしてその物性が決定する[4]．グラフェンシートの炭素原子の6員環構造を Fig. 1.5 に示す．単層カーボンナノチューブはグラフェンシートの巻き方により異なる幾何異性体となる．それを一意に決定するのがカイラルベクトル(chiral vector) $\mathbf{C}_h$ である．カイラルベクトルにより，直径，カイラル角（グラフェンシートの螺旋

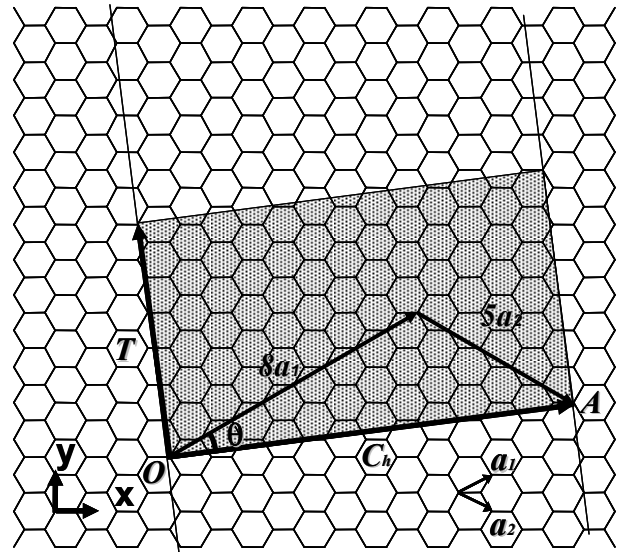


Fig. 1.5 The unrolled honeycomb lattice of a SWNT (8, 5).

の角度)，螺旋方向のパラメータが決定されるが，物理的性質の多くは直径とカイラル角により決定されるため，一般的に螺旋方向は無視される．

点 O と点 A を重ねるようにグラフェンシートを巻くとすると，ベクトル $\mathbf{OA}$ がこの単層カーボンナノチューブのカイラルベクトルである．このとき，カイラルベクトルは2次元六角格子の基本並進ベクトル

$$\mathbf{a}_1 = \left(\frac{\sqrt{3}}{2}a, \frac{1}{2}a \right), \quad \mathbf{a}_2 = \left(\frac{\sqrt{3}}{2}a, -\frac{1}{2}a \right)$$

を用いて，

$$\mathbf{C}_h = n\mathbf{a}_1 + m\mathbf{a}_2 \equiv (n, m) \quad (1.1)$$

と表現する．

但し，炭素の原子間距離を a_{C-C} とした時， $a = |a_1| = |a_2| = \sqrt{3}a_{C-C} = \sqrt{3} \times 1.42 \text{ \AA}$ と定義する．この時得られた単層カーボンナノチューブの巻き方(chirality)を 2 つの整数の組 (n, m) で表現する．このカイラリティで単層カーボンナノチューブの構造は一義的に決定する．例えば，単層カーボンナノチューブの直径 d_t ，カイラル角 θ ，単層カーボンナノチューブの軸方向の基本並進ベクトルである格子ベクトル (lattice vector) T は，カイラルベクトル (n, m) を用いて，

$$d_t = \frac{a\sqrt{n^2 + nm + m^2}}{\pi} \quad (1.2)$$

$$\theta = \tan^{-1}\left(-\frac{\sqrt{3}m}{2n+m}\right) \quad (|\theta| \leq \frac{\pi}{6}) \quad (1.3)$$

$$\mathbf{T} = \frac{\{(2m+n)\mathbf{a}_1 - (2n+m)\mathbf{a}_2\}}{d_R} \quad (1.4)$$

$$|\mathbf{T}| = \frac{\sqrt{3}}{d_R} |\mathbf{C}_h| \quad (1.5)$$

但し， d_R は n と m の最大公約数 d を用いて

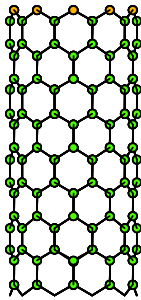
$$d_R = \begin{cases} 3d & \text{if } (n-m) \text{ is mutiple of } 3d \\ d & \text{if } (n-m) \text{ is not mutiple of } 3d \end{cases} \quad (1.6)$$

と，表現される．また，カイラルベクトル $\mathbf{C}_h$ と格子ベクトル $\mathbf{T}$ で囲まれる単層カーボンナノチューブの 1 次元基本セル内に含まれる炭素原子数 $2N$ は

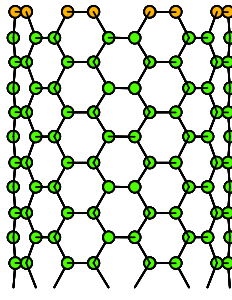
$$2N = 2 \frac{|\mathbf{C}_h \times \mathbf{T}|}{|\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2|} \quad (1.7)$$

となる．

(a) zigzag $(n,0)$
(10, 0)



(b) armchair (n,n)
(8, 8)



(c) chiral (n,m)
(10, 5)

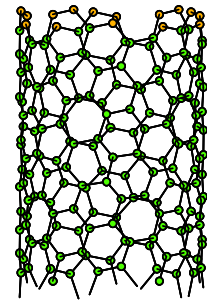


Fig. 1.6 Three chirality types of SWNTs

((a) zigzag (10, 0), (b) armchair (8, 8) and chiral (10, 5)).

また、特にカイラリティが $m=0$ ($\theta = 0^\circ$), $m=n$ ($\theta = 30^\circ$) の場合には螺旋構造が現れず、それぞれをジグザグ型 (zigzag), アームチェア型 (armchair) と呼ぶ。それら以外のチューブは螺旋対称性をもち、カイラル (chiral) チューブと呼ぶ。Fig. 1.6 に 3 つのカイラリティの異なる単層カーボンナノチューブの構造を示す。ジグザグ型単層カーボンナノチューブでは軸に垂直な面で切った切断面の炭素原子の並びがジグザグになっており、一方アームチェア型単層カーボンナノチューブの場合は腰掛け椅子のように並んでいることがこの図からも分かる。

1.3 単層カーボンナノチューブの電子状態

単層カーボンナノチューブの電子状態は光学素子などへの応用を考えたときに重要であるが、単層カーボンナノチューブの共鳴分光ラマン、吸収分光、蛍光分光などの分光測定のスเปクトルを正しく解釈する上でも重要なものとなる。単層カーボンナノチューブは炭素原子の六員環ネットを基本としているため、その電子状態もグラフェンシートの電子状態の性質を反映するが、円筒状態に閉じた構造をしているため、グラフェンシートの電子状態に円周方向の周期条件を課すことで得られる。

1.3.1 グラフェンシートの電子状態

グラフェンシートの 2 次元エネルギー分散関係は、次の永年方程式から求められる。

$$\det[H - ES] = 0 \quad (1.8)$$

但し、

$$H = \begin{pmatrix} \varepsilon_{2p} & -\gamma_0 f(k) \\ -\gamma_0 f(k)^* & \varepsilon_{2p} \end{pmatrix} \quad (1.9)$$

$$S = \begin{pmatrix} 1 & sf(k) \\ sf(k)^* & 1 \end{pmatrix} \quad (1.10)$$

ここで、 ε_{2p} は炭素原子のクーロン積分であり、 γ_0 は隣接炭素原子の π 電子軌道間の共鳴積分である。 $f(k)$ は、

$$f(k) = e^{ik_x a / \sqrt{3}} + 2e^{-ik_x a / 2\sqrt{3}} \cos \frac{k_y a}{2} \quad (1.11)$$

であり, $a = |a_1| = |a_2| = \sqrt{3}a_{C-C}$ である. これを解くと, グラファイトの π バンド及び π^* バンドのエネルギー分散関係 $E_{\text{graphite}}^{\pm}(\mathbf{k})$ は

$$E_{\text{graphite}}^{\pm}(\mathbf{k}) = \frac{\varepsilon_{2p} \pm \gamma_0 \omega(\mathbf{k})}{1 \mp s \omega(\mathbf{k})} \quad (1.12)$$

と求まる. 但し, $\omega(\mathbf{k})$ は

$$\omega(\mathbf{k}) = \sqrt{|f(\mathbf{k})|^2} = \sqrt{\left| \exp(ik_x a / \sqrt{3}) + 2 \exp(-ik_x a / 2\sqrt{3}) \cos(k_y a / 2) \right|^2} \quad (1.13)$$

である. ここで複号 ($\pm$) は $+$ が π^* バンド, $-$ が π バンドに対応する.

1.3.2 単層カーボンナノチューブの電子状態

単層カーボンナノチューブの電子状態においては, 円筒形をしていることから円周方向に周期境界条件が生じ, グラフェンシート of ブリルアンゾーンの限られた波数ベクトルの波だけが存在を許されるようになる. どのような波数ベクトルが許されるのかは単層カーボンナノチューブのカイラリティごとに異なり, 個々のカイラル指数 (n, m) の単層カーボンナノチューブの電子状態を決定する.

Fig.1.6 に, グラフェンシートのブリルアンゾーン (六角格子) と, 単層カーボンナノチューブのブリルアンゾーン (灰色の直線) を重ねて示す.

Fig.1.7 に示したのは逆格子空間であり, $\mathbf{b}_1$ と $\mathbf{b}_2$ は

$$\mathbf{b}_1 = \left(\frac{1}{\sqrt{3}}, 1 \right) \frac{2\pi}{a}, \mathbf{b}_2 = \left(\frac{1}{\sqrt{3}}, -1 \right) \frac{2\pi}{a} \quad (1.14)$$

で, 定義される逆格子ベクトルである.

単層カーボンナノチューブ上の電子の波のとりうる波数ベクトルは, ベクトル $\mathbf{K}_1$ と $\mathbf{K}_2$ によって,

$$k \frac{\mathbf{K}_2}{|\mathbf{K}_2|} + \mu \mathbf{K}_1, \quad \text{但し, } \left(-\frac{\pi}{T} < k < \frac{\pi}{T} \text{ かつ } \mu = 1, \dots, N \right) \quad (1.15)$$

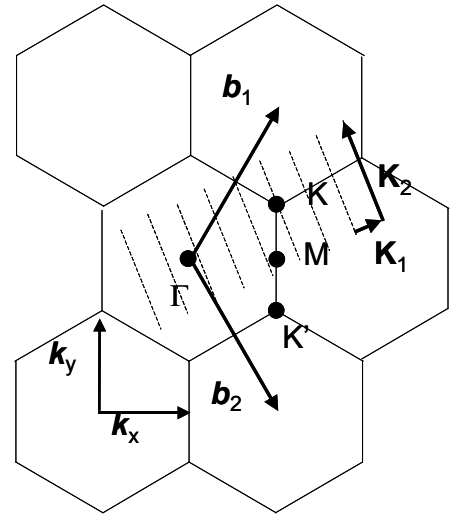


Fig. 1.7 Part of the expanded Brillouin zone of graphite.

で指定される灰色の直線で表されている N 本の直線上の波数ベクトルだけである．ここで T は(1.4)に示した単層カーボンナノチューブの基本並進ベクトルであり， N はユニットセル中の六角形の数である． $\mathbf{K}_1$ と $\mathbf{K}_2$ は

$$\mathbf{K}_1 = \{(2n+m)\mathbf{b}_1 + (2m+n)\mathbf{b}_2\}/Nd_R \quad \text{及び} \quad \mathbf{K}_2 = (m\mathbf{b}_1 - n\mathbf{b}_2)/N \quad (1.16)$$

であり，これらの値は，カイラル指数 (n,m) によって一意に定まる．単層カーボンナノチューブのエネルギー分散関係 $E_\mu^\pm(\mathbf{k})$ は，(1.15) の波数ベクトルをグラフェンシートの分散関係 $E_{\text{graphite}}^\pm(\mathbf{k})$ の $\mathbf{k}$ ベクトルに代入して，

$$E_\mu^\pm(\mathbf{k}) = E_{\text{graphite}}^\pm \left(k \frac{\mathbf{K}_2}{|\mathbf{K}_2|} + \mu \mathbf{K}_1 \right) \quad (1.17)$$

となる．(1.17)の結果が得られる，単層カーボンナノチューブの電子状態密度 (Density of State, DOS) にはヴァン・ホッフ特異点と呼ばれる状態密度が非常に高い点が現れる．例として Fig. 1.7 にカイラリティがそれぞれ $(5,5)$, $(9,0)$, $(8,0)$ の単層カーボンナノチューブの電子状態密度を示す．また，ベクトル $k \frac{\mathbf{K}_2}{|\mathbf{K}_2|} + \mu \mathbf{K}_1$ が，

$\mathbf{K}$ 点を通る場合（カイラリティ (n,m) において $(n-m)$ が 3 の倍数の場合）フェルミ準位でのエネルギーギャップが無くなり金属的電気伝導性を示し， $\mathbf{K}$ 点を通らない場合（ $(n-m)$ が 3 の倍数でない場合）は半導体的電気伝導性を示す．Fig. 1.8 に

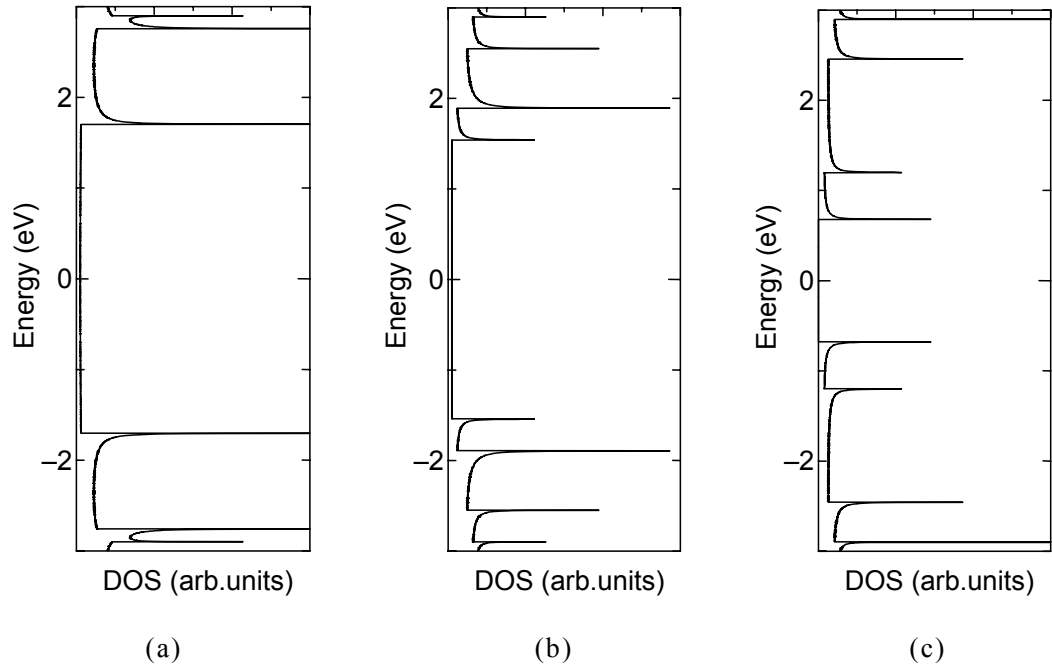


Fig. 1.8 Electronic density of states for
(a) armchair $(5,5)$, (b) zigzag $(9,0)$ (c) zigzag $(8,0)$ SWNTs.

において、カイラリティ(5, 5)及び(9, 0)の電子状態はフェルミ準位で有限な電子状態密度を持つ金属になっており、(8, 0)の電子状態はフェルミ準位でバンドギャップを持つ半導体になっているのが分かる。

1.4 単層カーボンナノチューブの生成法

カーボンナノチューブの生成法とその高収率化は、カーボンナノチューブの研究のなかでも最も重要な研究対象であり、様々な試みがなされている。ここでは、カーボンナノチューブの3つの代表的な生成法である、アーク放電法、レーザー蒸発法および気相化学蒸着(CVD)を挙げる。

1.4.1 アーク放電法

アーク放電法を用いた単層カーボンナノチューブの合成法の実験装置の概略をFig.1.9に示す。アーク放電法[5]は1990年に発表されたフラーレンの最初の多量合成法として知られている。微量の触媒金属(Fe, Co, Ni, など)を含んだ炭素棒を電極として用い、ArやHeなどの不活性ガス雰囲気中でアーク放電を発生させると、高温になる陽極側の炭素及び触媒金属が蒸発する。蒸発した炭素と触媒金属は気相中で凝縮するが、この過程で金属の触媒作用により単層カーボンナノチューブが生成され、チャンバー内壁と陰極表面に煤と混じって付着する。アーク放電法による単層カーボンナノチューブの合成は、生成量が比較的多い半面、

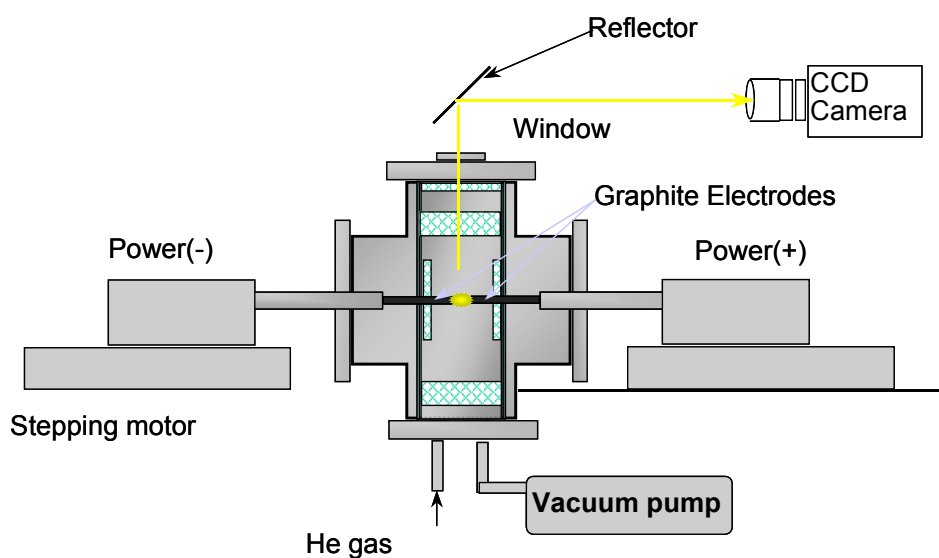


Fig. 1.9 Experimental apparatus of arc-discharge technique.

アモルファスカーボンなどの副生成物を多く含み、単層カーボンナノチューブの純度は比較的低い。

1.4.2 レーザーオーブン法

炭素の蒸発方法等に改良を加えて高純度の単層カーボンナノチューブの合成を実現したのが、Smalley らにより開発されたレーザーオーブン法である。レーザーオーブン法[6]の実験装置の概略を Fig.1.10 に示す。触媒金属 (Co, Ni など) を微量含んだ炭素棒を電気炉で 1200°C 程度に加熱し、アルゴンガスを流しながらレーザーを照射させると、炭素棒近傍は 3000°C 程度にまで加熱され、瞬時に蒸発した炭素は同時に蒸発する触媒金属の作用を受け、単層カーボンナノチューブへ成長する。成長した単層カーボンナノチューブは Ar ガスの流れにより成長空間から運び出され、後方のロッド表面に煤とともに付着する。レーザーオーブン法により生成された単層カーボンナノチューブは、直径分布が狭く、また生成物中の単層カーボンナノチューブの収率を 60% 近くまで高効率合成することが可能である。レーザーを用いる手法であり、生成量が極めて少ないためスケールアップは難しいが、生成の制御が可能であり、単層カーボンナノチューブの生成機構を探る上で非常に有用な方法である。

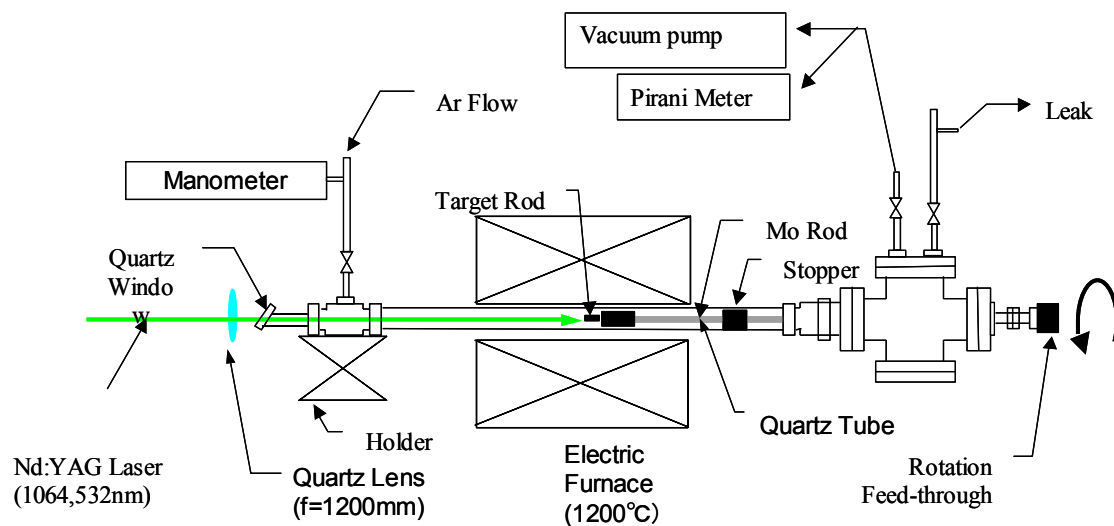


Fig. 1.10 Experimental apparatus of laser-oven technique.

1.4.3 CVD (Chemical Vapor Deposition)法

CVD 法とは一般に炭素源となる炭化水素ガスを触媒金属存在下で $800^{\circ}\text{C} \sim 1200^{\circ}\text{C}$ 程度の反応炉内で熱分解し、熱分解された炭素源と触媒金属を反応させるという方法で、カーボンファイバーの合成法として日本では 1970 年代から研究されてきた。1990 年代後半にはこの合成法を使って多層カーボンナノチューブが合成可能ということが分かり、CVD 法による多層カーボンナノチューブの合成の研究が盛んに行われるようになった。一方で単層カーボンナノチューブの合成は CVD 法では難しいと考えられてきたが、1998 になって単層カーボンナノチューブも CVD 法を用いて合成が可能ということが分かると、高純度で、しかも大量合成が可能であり、生産コストも安価という理由から単層カーボンナノチューブの合成方法はアーク放電法やレーザーオープン法といったカーボンナノチューブの研究の初期の段階から使われてきた方法から CVD 法が主流となってきた[7-13]。CVD 法の実験装置の一例を Fig.1.11 に示す。

単層カーボンナノチューブの CVD 合成の炭素源としては、メタン、アセチレンといった炭化水素ガス、低温で高純度の合成が可能なエタノールなどのアルコール、HiPco 法として有名な一酸化炭素などが挙げられる。触媒金属としては鉄、コバルト、ニッケルなどが比較的によく使われる。また、CVD 法は炭素源と触媒金属をどう反応させるかによって大きく二つに分けられる。

一つ目は触媒を基板などに固定し炭素源と反応させる方法（触媒担持 CVD 法）である。一般には何らかの担体（ゼオライト、 MgO 、アルミナなど）上に触媒金属を微粒子状態で担持するという方法が用いられている。触媒担持 CVD 法は触

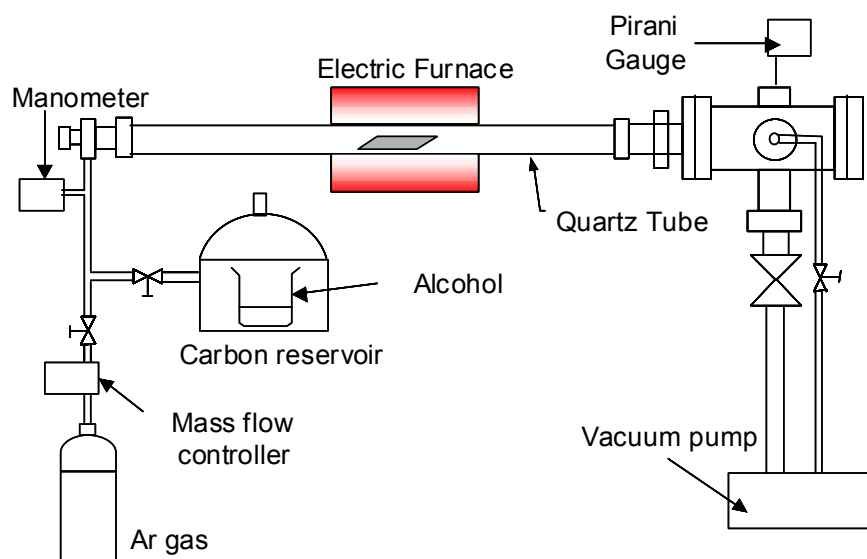


Fig. 1.11 Experimental apparatus of ACCVD technique.

媒金属クラスターの大きさと位置制御により，直径や生成位置を制御できるといったメリットがあり，単層カーボンナノチューブを用いたデバイスを設計する上で欠かすことはできない．また，触媒金属クラスターの大きさを更に大きくしていくことにより，二層カーボンナノチューブなどの合成が可能となる．

二つ目は炭素源を気相中に浮遊させた触媒と反応させる方法（気相触媒 CVD 法）である．気相触媒 CVD 法は炭素源と触媒金属を連続的に長時間投入することができるため，単層カーボンナノチューブの大量合成方法として優れているが，生成物への触媒金属及びアモルファスカーボンの混入が避けられなく純度が低いものが多い．しかし，炭素源と触媒金属との反応効率を上げていくことで，高純度大量合成の可能性が非常に高い方法と言える．気相触媒 CVD 法の一つに HiPco 法[14]と呼ばれる方法がある．この合成方法は一酸化炭素を高温高压中で鉄触媒に作用させることで，単層カーボンナノチューブを生成させるという方法で，現在，大量合成され広く販売されている．この方法を用いて単層カーボンナノチューブを合成するとアモルファスカーボンはほとんど生成されないが，触媒金属である鉄微粒子が生成物中に多く含まれてしまうという欠点があり，デバイスへの応用には向いていない．

1.4.4 アルコール触媒 CVD (ACCVD)法

前節で述べた触媒 CVD 法では一般的には炭素源として，炭化水素，一酸化炭素，アルコールなどが用いられる．炭化水素を原料とする方法では，比較的高温（800～1200 °C）での反応が必要であり，その際に起こる炭化水素自身の熱分解により，アモルファスカーボンが生成されやすく高品質なナノチューブの生成は難しい．また，炭素源として一酸化炭素を用いた HiPco 法では生成した単層カーボンナノチューブには鉄などの触媒金属などの不純物が多く含まれてしまうので純度を高めるためには，精製する必要がある．また，一酸化炭素は毒性が高く，さらに，実験条件も高温高压（1000 °C，3 atm 程度）が必要となるため，実験装置が大掛かりになるためという欠点がある．一方，ACCVD 法では，比較的低温な領域（600～900 °C）で精製が可能であり，高純度，高品質の単層カーボンナノチューブを合成できる．アルコールを炭素源として用いることで高純度の単層カーボンナノチューブの生成できる理由としては，アルコールが有酸素分子であり，ナノチューブの生成を阻害するアモルファスカーボンなどのダングリングボンドを有する炭素原子を効率的に除去するためだと考えられている．このように低温

で高純度・高品質の炭素カーボンナノチューブが合成が可能なおことから、プリント済み基板上に直接生成させることも可能となり、高機能半導体デバイスの応用にも期待されている。

1.5 研究背景

単層カーボンナノチューブはその発見以来多くの分野で生成方法、物性などに関する研究がなされてきた。現在では、大量に合成されるようにもなり、応用への期待もますます高まっている。単層カーボンナノチューブはその構造によって物性が変化するため、応用の実現にはその構造制御（直径やカイラリティ、長さ、位置など）が重要になる。生成条件を変化させることで単層カーボンナノチューブの直径分布や、基板上での位置制御など応用に向けての生成技術が開発されてきているが、依然としてカイラリティと言った高度な構造制御を可能にする生成方法は存在しない。単層カーボンナノチューブ生成後のカイラリティによる分離精製技術も研究されているものの、現状ではまだ課題も多い。

今後の単層カーボンナノチューブのデバイス応用の実現には、単層カーボンナノチューブの生成メカニズムに基づき、カイラリティなどの構造制御可能な生成法が必要不可欠である。しかし、単層カーボンナノチューブの生成には高温や高圧と言った条件下での生成法が多く、その成長の様子を観察・分析することが難しいため[15-17]、未だ単層カーボンナノチューブの成長のメカニズムは解明されていない。

近年、アルコールを炭素源とした CCVD 法において、高真空背圧環境にて合成圧力を低下させることで単層カーボンナノチューブを低温で合成する試みがなされてきた[18-20]。低温環境下で単層カーボンナノチューブを合成することで、ナノデバイスへ応用の可能性がさらに広がった。また、低圧で合成された単層カーボンナノチューブは直径が細くなる傾向があり、低圧合成によりアルコール触媒 CVD 法の弱点である直径分布の広さを改善し、直径の細い単層カーボンナノチューブを選択的に合成するという構造制御の可能性を示した。

1.6 研究目的

アルコール触媒 CVD 法では，合成圧力を低下させることで，単層カーボンナノチューブの合成温度の低下や，直径分布の制御の可能性が報告されている．しかし，その生成機構はまだ不明な点が多く，生成メカニズムの解明が必要不可欠である．本研究では，高真空背圧・低リークの環境において，キャリアガスの圧力や合成温度を高度に制御可能な高真空 CVD 装置を設計・開発し，合成圧力を低下させることで，単層カーボンナノチューブの構造制御性に迫り，成長メカニズムを解明することを目的とする．

第二章

単層カーボンナノチューブ合成方法

2.1 アルコール触媒 CVD 法による単層カーボンナノチューブの合成

CVD 法はアーク放電法，レーザーオーブン法に比べ，高収率，低コストでの単層カーボンナノチューブの生成が可能であり，スケールアップが容易であることから，最も量産に適した方法として期待されている．しかし，生成されるナノチューブの直径が広く分布し，制御しにくいという短所を持つ．

CVD 法では，従来原料ガスに炭化水素が用いられたが，現在では炭素源にアルコールを用いるアルコール触媒 CVD (ACCVD) 法[21-23]が広く用いられている．炭素源にアルコールを用いることで，ナノチューブの生成の際に副産物として作られるアモルファスカーボンなどのダングリングボンドを除去する効果があり，欠陥の少ない高品質なナノチューブの合成が可能になる．また，ACCVD 法は比較的簡単で安全かつ，低コストで行うことができる利点がある．本研究では，一般的に用いられている ACCVD 装置よりもさらに高真空に耐えうる ACCVD 装置を開発し，単層カーボンナノチューブの制御性に迫る．

2.2 触媒金属の担持方法

触媒金属に基板上への担持方法には，スパッタリング，蒸着，スピコート法などがあるが，本実験ではディップコート法[24,25]を用いた．スパッタリングや，蒸着といったドライプロセスでは触媒が熱凝縮しやすく，ナノ粒子の状態を保つことが困難であることや，スピコート法では触媒を担持するためにアルミナや，シリカなどといった別の担体を用いる必要があり，基板表面を汚染する可能性がある．一方でディップコート法は他の方法に比べ，装置が簡易で取り扱いが容易であること，触媒が基板表面化学結合し堅固なナノ粒子を形成できるなどの理由から本研究ではディップコート法を採用している．

2.2.1 ディップコート法

ディップコート法手順を以下に示す．実験に用いた器具，薬品等を Table 2.1 に示す．

- 1) 50ml ビーカー2 つにそれぞれエタノールを 40g とる．
- 2) 酢酸モリブデン (II) と酢酸コバルト (II) 四水和物の粉末を，それぞれの金属量がエタノール重量に対して 0.01wt%の濃度になるように電子天秤で重さを量る．(酢酸モリブデン (II) 0.90g 酢酸コバルト (II) 0.169g)
- 3) 触媒金属の酢酸塩をエタノールに加え,90 分間超音波分散にかけ溶かす．
- 4) 予め空気中において, 5 分間 500℃で加熱し表面吸着物を取り除き洗浄しておいたサンプル基板を, ディップコーターのクリップで固定し, まず, モリブデン溶液に浸す．
- 5) 5 分間溶液に浸したら, 4 cm/min の一定速度で基板を引き上げる．
- 6) 引き上げた基板を空気中において 5 分間 400℃で加熱し, 酢酸を分解し, 触媒金属を酸化させて安定化する．
- 7) 加熱後基板が十分に冷めたことを確認した後, 同様のプロセスをコバルト溶液についても行い, モリブデン上にコバルトを担持させる．

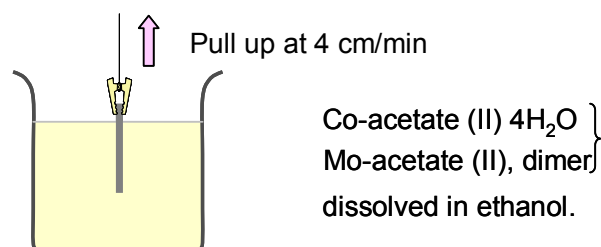


Fig. 2.1 Dip-coat process.

Table 2.1 Components of experimental tools.

部品名及び薬品名	形式	販売元
酢酸モリブデン(II)ダイマー	Mo(C ₂ H ₃ O ₂) ₂	和光純薬
酢酸コバルト(II)四水和物	Co(CH ₃ COO) ₂ ・4H ₂ O	和光純薬
エタノール(99.5%)	99.5%有機合成用	和光純薬
50mlビーカー	46 × 61 mm (50ml)	SIBATA
電子天秤	GR-202	エー・アンド・デイ
バスソニケーター	3510J-DTH	大和科学
シリコン基板(研磨)	25 × 25 × 0.5(mm)	SUMCO
合成石英基板(光学研磨)	25 × 25 × 0.5(mm)	フジテク
セラミック電気管状炉	ARF-30KC	アサヒ理化製作所
温度コントローラー	AMF-C	アサヒ理化製作所

■脚注

- ・酢酸モリブデンは空気中で保存すると変質するため、窒素雰囲気中に保存する。
- ・エタノール溶液 40 g に対して酢酸モリブデン 9.0 mg, 酢酸コバルト 16.9 mg を溶かすことで 0.01wt%の溶液を作成できる。
- ・本研究では基板を引き上げる装置として、ペンレコーダーを改良した物を用いている。

2.2.2 触媒金属の形態

XPS による詳しい分析から次のようなモデルが提案されている[26]。ディップコート後、空気中で 400 °C に加熱されると、酢酸コバルト、酢酸モリブデンは CoO , CoMoO_x , MoO_3 に分解される。そして、真空中で Ar/H_2 を流しながら加熱し、還元すると CoMoO_x はそのまま、 CoO , MoO_3 がそれぞれ Co , MoO_y ($y \leq 2$) に還元される。0.01 Wt%で混ぜた場合、 Co と Mo の原子数の比はおよそ 2 : 1 となり、 Co のほうが過剰にあるので、余った Co が表面に析出して単層カーボンナノチューブを生成させる触媒金属として働く。一方、 Mo は Co の下層に CoMoO_x , MoO_y を形成する。 Co と CoMoO_x は相互作用が強いので、表面にある Co が動いて凝集することを防ぎ、よく分散された触媒微粒子を形成することができる。つまり、 Mo は Co を安定化させ、高密度で微粒子上の Co を保つために重要な役割をしている。

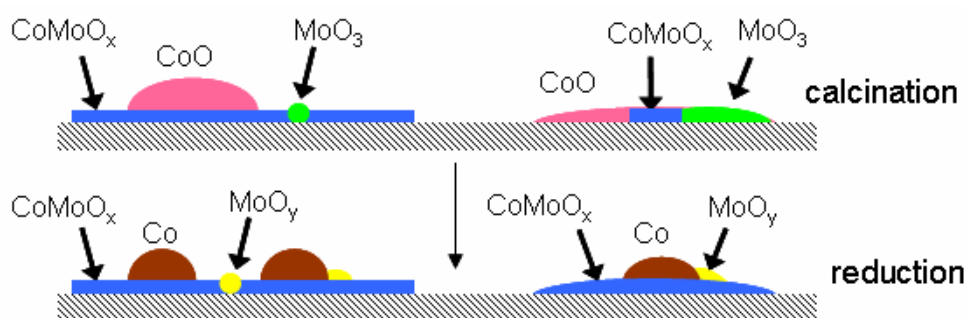


Fig. 2.2 Models of Co-Mo catalyst morphologies.

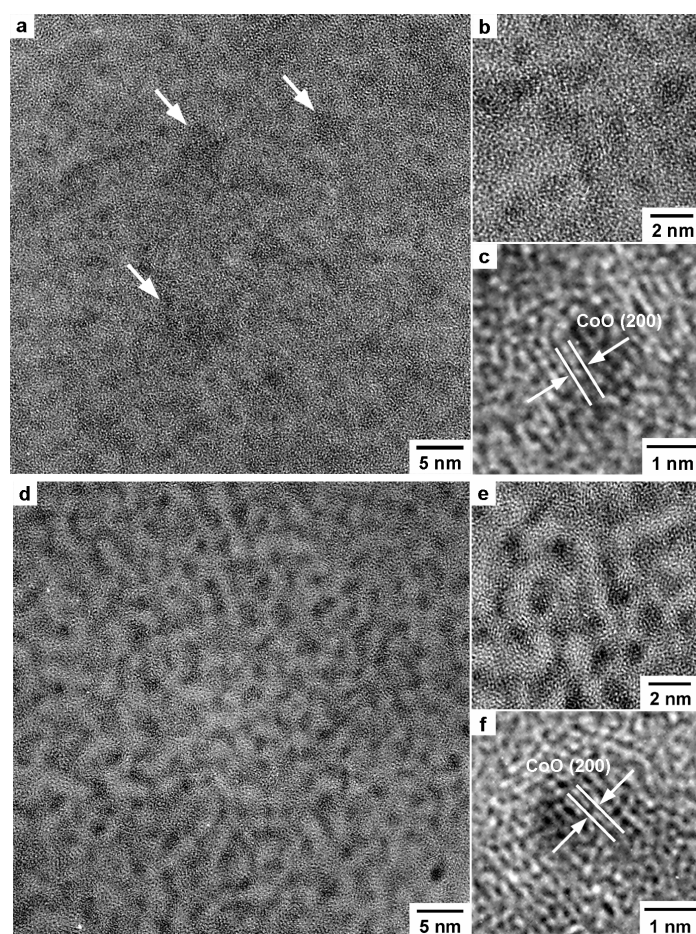


Fig. 2.3 HR-TEM image of Co-Mo Catalyst by M. Hu et al.[26].

2.3 標準的な ACCVD 装置

ここでは、標準的な CVD 装置について説明する．本研究では、標準的な CVD 装置を、Dip-coat 法によるシリコンへの触媒担持試験、高真空 CVD 装置との比較実験に使用した．

2.3.1 装置の概要

標準的な ACCVD 装置の概略図を Fig. 2.4 に示す．石英管の中央をセラミックヒーターで加熱する．中央部にはレーザーによる in-situ 測定用の穴があいており、吸光度の変化よりナノチューブ膜の生成をリアルタイムで知ることができる．石英管は O リングにより、フランジと接続されており、下流側に、キャパシタンス マノメータにより、低圧 (13Pa~13kPa) 時の管内圧力を知ることができる．また、Ar/H₂ (H₂ 3%)、エタノールのタンクが接続されている．エタノールのタンクは恒温槽により 80 度に保たれている．それぞれのガスはマスフローメータにより流量が制御できるようになっている．下流側に設置したマノメータにより、数 Pa から大気圧までの圧力を知ることができる．また、バタフライバルブ、メインバルブ、ニードルバルブが設置されている．ニードルバルブは大気圧から真空引きする際のドレインバルブであり、また生成温度まで、昇温する際の還元プロセスでは、管内圧力を調整する役割を持つ．生成時にはバタフライバルブを調整することで、生成圧力条件を調整する．電気炉の温度に関してはデジタルプログラム調整計で制御する．本装置では、上流側での不純物気体混入を低く抑えるため、

Table 2.1 Components of conventional ACCVD apparatus.

部品名および薬品名	形式	製造元
試験管状石英ガラス管	φ38×470mm	木下理化ガラス
セラミクス電気管状炉	ARF-30KC	アサヒ理化製作所
電気炉用熱伝対	TYPE K Class 2	アサヒ理化製作所
デジタルプログラム調整計	KP1000	チノー
サイリスタレギュレータ	JB-2020	チノー
マスフローコントローラー	SEC-E40	HORIBA STEC
マスフローコントローラー	SEC-8440LS	HORIBA STEC
制御ユニット	PAC-D2	HORIBA STEC
オイルフリー真空ポンプ	DVS-321(CE仕様)	ULVAC
フォアライントップ(粉塵トラップ)	OFI-200V	ULVAC
小型圧力ゲージ	PG-200-102AP-S	ULVAC
エタノール(99.5%)	99.5%, 有機合成用	和光純薬
ArH ₂ (H ₂ 3%)	H ₂ , 3%(balanceAr)	高千穂化学

ガスを U ターンさせている[27]. Peclet 数が 1 より十分大きい状態では, 下流部よりの拡散によるガス輸送は無視できるため, 下流域に, リーク等が存在しても基板は常に純度の高い原料ガス中に置くことが可能になる.

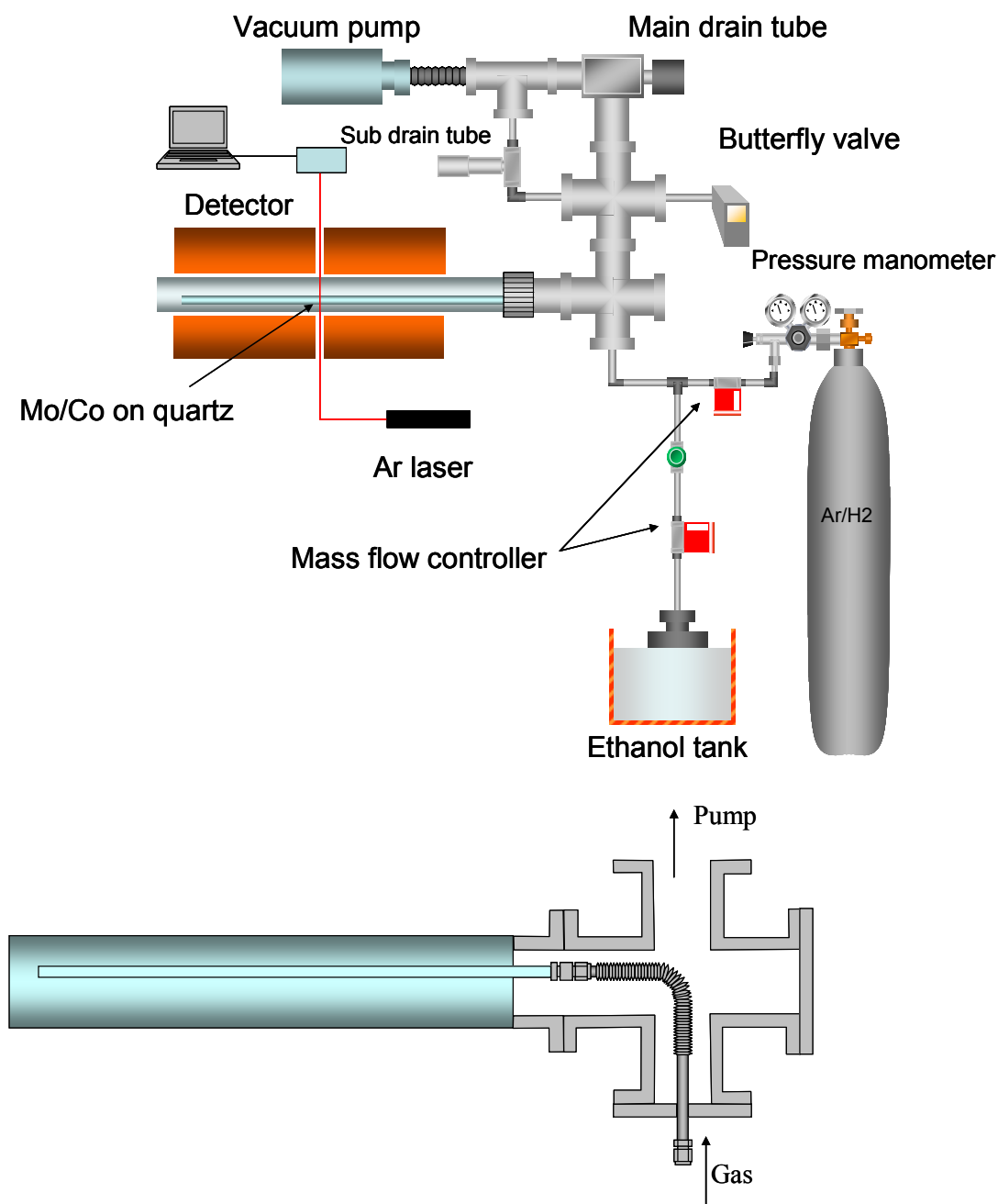


Fig. 2.4 Conventional ACCVD apparatus.
The inset shows an enlarged view of the gas line.

2.3.2 実験方法

標準的な CVD 装置の実験方法を以下に示す．ここでは，CVD 合成環境を均一に整えるために，ACCVD 合成実験前の資料なしの状態により ACCVD 合成おこなうことを PreCVD と呼ぶ．

- 1) 実験の前に PreCVD を行う，PreCVD により，試料なしの状態で行うことで，装置の条件を整える効果がある．
- 2) 管内を Ar/H₂ で満たし，上流側クイックフランジをはずし，石英管中央部に試料を設置する．
- 3) 石英管を閉じた後，ニードルバルブを開き，管内圧力が 5 kPa まで真空をひき．5 kPa を下回ったら，メインバルブを開く．
- 4) Ar-H₂ を 35sccm で 15 分間流し，管内を洗浄する．
- 5) 電気炉をセットし，Ar/H₂ を 300sccm ながし，メインバルブを完全に閉じ，ニードルバルブを調整して，管内圧力を 40 kPa に維持する．
- 6) 電気炉を昇温させ，目的温度到達後，10 分間保持する．10 分間保持するのは，電気炉中央部にはコイルが無い場合，他の部分より，遅れて温度が上昇するため，およそ 10 分で温度が安定するからである．
- 7) Ar/H₂ を 50sccm 設定後止め，ニードルバルブ，メインバルブを全開にした後，エタノールを流す（1 kPa 程度）．PreCVD の場合には 30 分間．試料を入れている場合には，目的の生成時間流す．エタノールを流すと同時に，パソコンでレーザーの強度を測定する．
- 8) エタノールを止めた後，電気炉を切り，Ar/H₂ を 50sccm 流しながら，ファンによって石英管を冷却し，十分冷めたことを確認後，両バルブを閉じ，Ar/H₂ で装置内を大気圧まで上昇させ，解放後，試料を取り出す．

2.4 高真空 ACCVD 装置

ここでは高真空 ACCVD(HV-ACCVD)装置について説明する。

2.4.1 装置の概要

高真空環境において雰囲気ガスやサンプル温度を制御し、ACCVD 合成をおこなうことのできる装置の設計・開発を行った。開発した高真空 ACCVD 装置全体の概略図を Fig. 2.5 に示す。サンプルの温度と雰囲気ガスの制御をおこなうため、サンプル温度制御システム及び、単層カーボンナノチューブの CVD 合成に用いるガスの制御システムを設計した。

サンプルの雰囲気ガスの制御は、真空チャンバに接続されたターボ分子ポンプ（UTM-150, 回転数 72,000 rpm, 排気速度 160 L/s, 圧縮比 10^4 (H_2), 到達圧力 10^{-8} Pa) 及び、メカニカルブースタポンプ（MBS-030, 排気速度 30 m³/h (50Hz), 到達圧力 4.0×10^{-2} Pa) 又は、スクロール型ドライ真空ポンプ（DVS-321, 排気速度 265 L/min (50Hz), 到達圧力 1.5 Pa) による排気や、ガスポートからのガスの導入によりおこなった。ガスはアルゴン水素混合ガス（水素濃度 3%）及びエタノールガスを用い、微調整可能な各種バルブ（リークバルブ, ニードルバルブ, メインバルブ), マスフローコントローラ, 各種圧力計（キャパシタンスマノメータ, イオンゲージ, マノメータ）によりその圧力を制御可能にした。特に CVD 合成において重要となるエタノールガスについては、超高真空用のバルブ（超高真空バリアブルリークバルブ 951-7172, 最小調節可能ガス流量 6.7×10^{-9} Pa m³/sec 以下, 全閉時リーク量 6.7×10^{-11} Pa m³/sec 以下）を用いた。

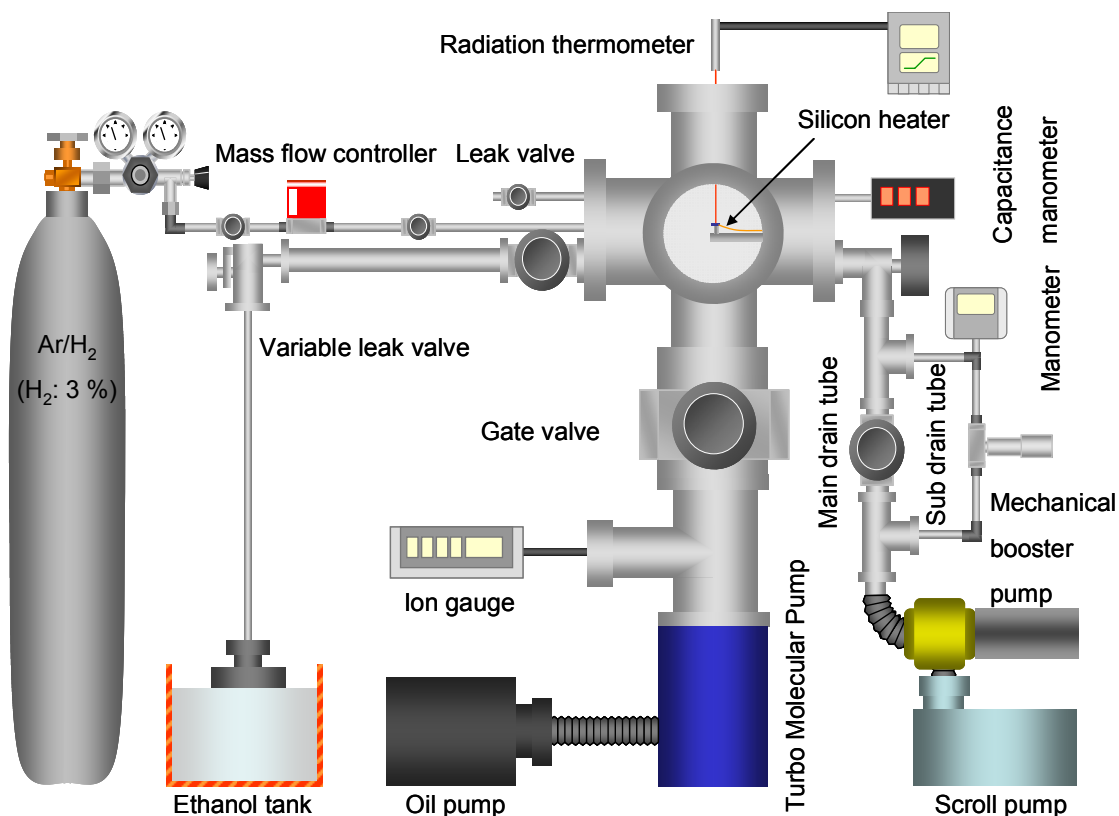


Fig. 2.5 High Vacuum CVD apparatus.

Table2.2 Components of High Vacuum CVD apparatus.

部品名および薬品名	形式	製造元
超高真空チャンバ	UFC152×6	ULVAC
ゲートバルブ	VUGH-100	ULVAC
スクロール型ドライ真空ポンプ	DVS-321	ULVAC
メカニカルブースタポンプ	MBS-030	ULVAC
超高真空型ターボ分子ポンプ	UTM-150	ULVAC
直結型油回転真空ポンプ	GLD-201B	ULVAC
ピラニ真空計	GP-IS	ULVAC
キャパシタンスマンメータ	CCMT-10A	ULVAC
電離真空計(イオンゲージ)	GI-N7	ULVAC
小型圧力ゲージ	PG-200-102AP-S	日本電産コパル電子
超高真空バリアブルリークバルブ	951-7172	CanonANELVA
マスフローコントローラ	SEC-E40	HORIBA STEC
制御ユニット	PAC-D2	HORIBA STEC
ファイバ式放射温度計	IR-FAI5LN	チノー
デジタルプログラム調節計	KP1000	チノー
サイリスタレギュレータ	JB-2020	チノー
交流電圧調整器(スライダック)	RSA-30	東京理工舎
Ar/H ₂ 標準ガス(H ₂ 3%)	H ₂ 3% (balance Ar)	高千穂化学工業
エタノール(99.5%)	99.5% 有機合成用	和光純薬工業
ウォーターバス	BM100	ヤマト科学

2.4.2 シリコンヒーターの概要

サンプルの温度制御にはシリコンのジュール発熱を利用した通電加熱法を用いた。開発したシリコンヒーターの概略を Fig.2.6 に示す。CVD 合成をおこなう台上にステンレス製の電極を設け、サンプル基板であるシリコンウェハー (SUMCO, 面方位(100), 酸化膜厚 50 nm, P+, ドーパント B, 抵抗率 $0.01\sim0.02\ \Omega\cdot\text{cm}$) 自体を通電加熱により発熱させることで加熱をおこなった。サンプル温度の測定には放射温度計 (IR-FAI5LN, IR-FL3AN02, 検出素子 InGaAs, 測定波長 $1.55\ \mu\text{m}$, 測定領域 $300\sim1300^\circ\text{C}$, 放射率 0.7) を使用した。ここでは, 通電加熱用の電圧は交流電圧を使用し, スライダックまたは, コントローラにより放射温度計の温度をフィードバック制御し通電加熱をおこなった。使用したシリコンの抵抗率は $0.01\sim0.02\ \Omega\cdot\text{cm}$ であり, そのままの状態では電流が大きくなりすぎるため, スライダックを使用することにより交流電圧を抑え, 電流を小さくした。シリコン表面には自然酸化膜が形成されており, これが電極との電気抵抗になる。

特徴としては, 目的の温度に達する時間が早く (約 10 秒), 高真空中でも使用が可能な点である。シリコンの融点は 1410°C と高く安定であり, また MEMS (Micro Electro Mechanical System) 技術を用いればより小型化も可能であり, 狭い空間での有効な加熱法と言える。

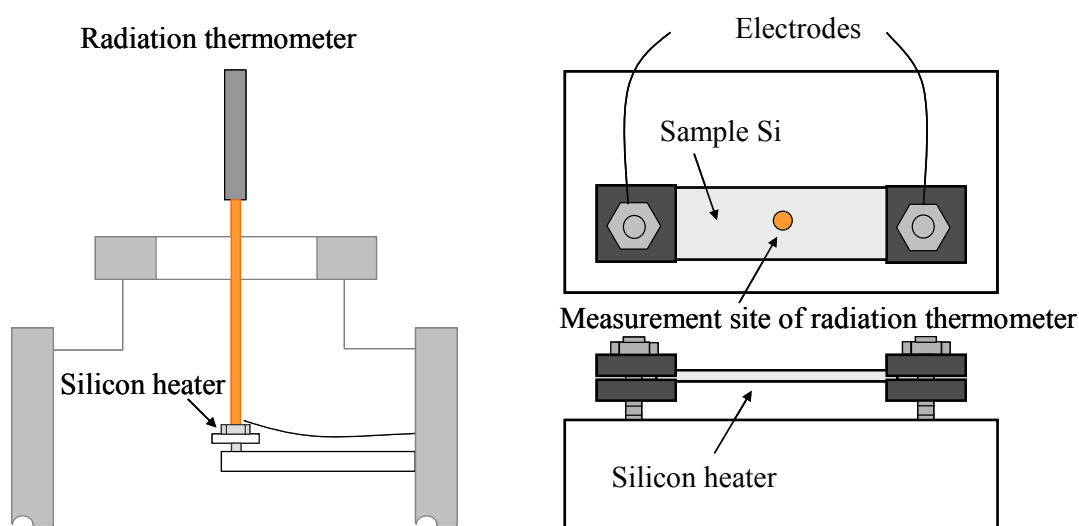


Fig. 2.6 Silicon heater in the high vacuum chamber. silicon heater was composed with silicon (P-type) and a thermocouple.

2.4.3 シリコンヒーターの温度測定

自作したシリコンヒーターの温度測定には放射温度計を使用した。ここでは、放射温度計による測定を熱電対による温度測定から評価した。放射温度計，熱電対双方から温度を測定するため，放射温度計，熱電対を Fig. 2.7 のようにシリコン基板の中央に設置した。熱電対をシリコン基板に接着する高温用接着剤は，熱伝導率が高く (4.56 W/m K)，シリコンと熱膨張率が $4.0 \times 10^{-6} / \text{K}$ と比較的近いものを選んだ。

シリコンヒーターの電圧を手動で上昇させ，シリコン基板中央の温度を放射温度計，熱電対双方で測定した結果を Fig. 2.8 に示す。Fig. 2.8 から分かったとおり，放射温度計がシリコン表面の温度を正確に測定できていることが分かる。一方，熱電対は実験したサンプルによっては， $600 \sim 800^\circ\text{C}$ 付近で接着が剥がれシリコンヒーターの温度を正確に測定できなくなっている。

また，温度測定に熱電対を使用するとシリコン基板と熱電対を接着する接着剤からガスが放出され，単層カーボンナノチューブの合成に影響をあたえる。

以上の点から，シリコンヒーターの温度測定には，温度を正確に測定でき，合成環境への影響がない放射温度計を使用した。

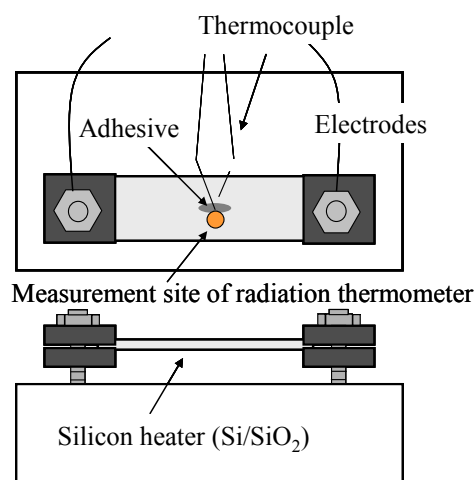


Fig. 2.7 Thermocouple and the radiation thermometer on silicon heater.

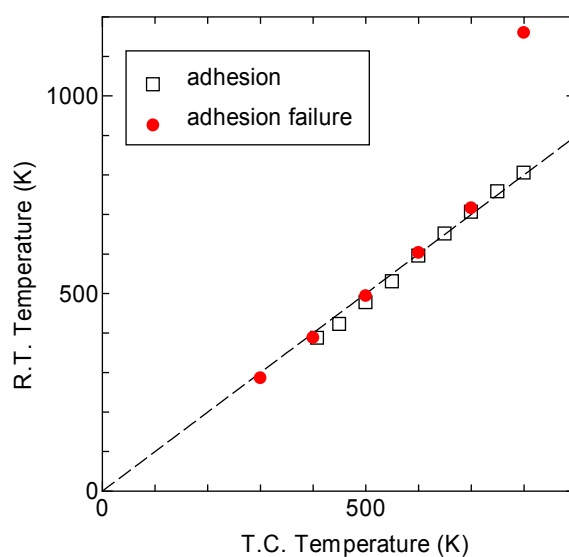


Fig. 2.8 Temperature of silicon substrate measured by thermocouple (T.C.) and radiation thermometer (R.T.).

2.4.4 シリコンヒーターの温度分布

加熱されたシリコンヒーターはその熱伝導率が高い(室温において 120 W/m K) ことから、表裏の温度はほぼ一定温度となる。しかし、シリコン基板両端を挟んでいるステンレスブロックへの熱伝達、また、シリコン、ステンレスブロック双方の熱放射により、シリコン表面には温度勾配が発生する。ここでは、Fig. 2.10 に示すように、各位置での温度分布を測定した。シリコンヒーターに加える電圧を手動で操作し、シリコン基板の中央 (Fig. 2.10 C 点) を 800°C に加熱し、そのときの電圧で固定した。シリコン基板表面には自然酸化膜が形成されており、これが電極との電気抵抗になる。しかし、自然酸化膜厚さは数十 nm であり、通電加熱中に高温になると酸化膜層が失われ、接触抵抗が減少する。そのため、電圧を一定値に固定していても、シリコンと電極との電気抵抗が温度により変化するため、シリコン基板の温度は十数 $^\circ\text{C}$ 振動している。

また、シリコン基板はステンレスブロックをネジで締め付けることにより電極と固定しているが、そのときの微妙な変化によりシリコン基板上の温度分布は変化する。シリコンをステンレスブロックで適正に固定していると、Fig. 2.9 の test 1 の様に、中央部が一番高温で、ステンレスブロックとの接点が一番低くなる。一方、シリコンとステンレスブロックが適正に固定しておらず、片側に力が多くかかってしまった場合は、Fig. 2.9 の test 2, 3 の様に、一端の温度が高く、他方が低い温度分布となる。

以上のことから、本実験で使用するシリコンヒーターは、中央部を 800°C に加熱した場合、中央部とシリコンブロックとの接点では 50 度近い温度降下が発生する。そこで、以降の実験では、温度を正確に測定するため、放射温度計でシリコン基板の中央を測定し、ラマン分光測定や各種顕微鏡による観察実験においても、温度を測定している中央部を観察した。

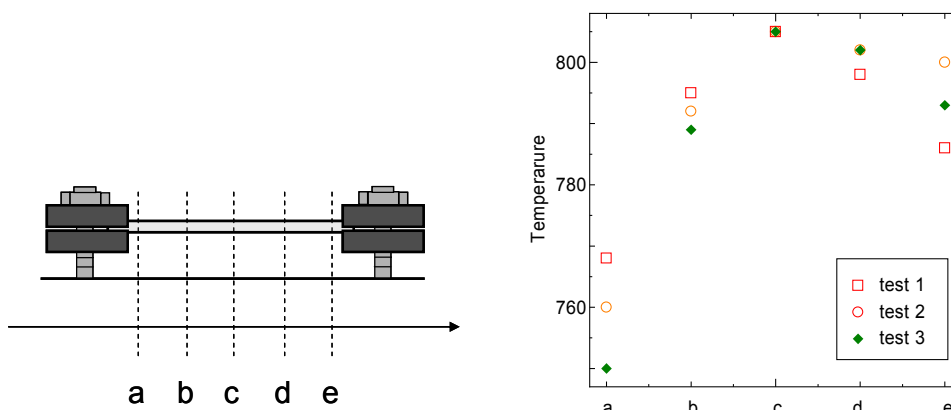


Fig. 2.9 Measurement positions of radiation thermometer, and temperatures at each positions on a silicon heater.

2.4.5 実験方法

高真空 CVD 装置の実験方法を以下に示す．

- 1) 管内を Ar/H₂ で満たし，ステージ部のフランジをはずし，シリコンヒーターに試料を設置する．
- 2) フランジを閉じた後，ニードルバルブを開き，管内圧力が 5 kPa まで真空引きをおこなう．5 kPa を下回ったら，メインバルブを開く．チャンバの圧力を 10 Pa 以下にした後，ゲートバルブを開きターボ分子ポンプにより 10⁻⁴ Pa 以下まで真空引きを行う．
- 3) ヒリコンヒーターの制御を開始し，15 分かけて目的温度まで昇温する．アルゴン・水素混合ガスにより触媒の還元をおこなう場合は，ゲートバルブを閉じ，Ar/H₂ を 300sccm で流入させ，ニードルバルブにより管内圧力を 40 kPa に維持する．その後もう一度ターボ分子ポンプにより 10⁻⁴ Pa 以下まで真空引きをおこなう．
- 4) 10⁻¹ Pa 以上の実験をする場合はゲートバルブを閉じ，10⁻¹ Pa 以下の実験をする場合はゲートバルブを開いたままにする．10⁻¹ Pa 以上の場合はバリアブルリークバルブ，ニードルバルブ，メインバルブにより，10⁻¹ Pa 以下の場合はバリアブルリークバルブにより目標圧力に調整し，目的の生成時間エタノールを流す．
- 5) エタノールを止めた後，シリコンヒーターを切り，Ar/H₂ を 50 sccm 流しながら冷却する．十分冷めたことを確認後，両バルブを閉じ，Ar/H₂ で装置内を大気圧まで上昇させ，解放後，試料を取り出す．

第三章

分析方法

3.1 ラマン分光法による測定

固体物質に光が入射した時の応答は、入射光により固体内で生じた各種素励起の誘導で説明され、素励起の結果発生する散乱光を計測することによって、その固体の物性を知ることができる。ラマン散乱光は分子の種類や形状に特有なものであり、試料内での目的の分子の存在を知ることができる、またラマン散乱光の周波数の成分から形状の情報が得られる場合があり、分子形状特定には有効である[28-30]。

3.1.1 ラマン分光法の原理

ラマン散乱とは振動運動している分子と光が相互作用して生じる現象である。入射光を物質に照射すると、入射光のエネルギーによって分子はエネルギーを得る。分子は始状態から高エネルギー状態（仮想準位）へ励起され、すぐにエネルギーを光として放出し低エネルギー準位（終準位）に戻る。多くの場合、この始状態と終状態は同じ準位で、その時に放出する光をレイリー光と呼ぶ。一方、終状態が始状態よりエネルギー準位が高いもしくは低い場合がある。この際に散乱される光がストークスラマン光及びアンチストークスラマン光である。

次にこの現象を古典的に解釈すると以下ようになる。ラマン効果は入射光によって分子の誘起分極が起こることに基づいている。電場 E によって分子に誘起される双極子モーメントは、

$$\mu = \alpha E \quad (3.1)$$

と表せる。等方的な分子では、分極率はスカラー量であるが、振動している分子では分極率は一定量ではなく分子内振動に起因し、以下のように変動する。

$$\alpha = \alpha_0 + (\Delta\alpha)\cos 2\pi\nu_k t \quad (3.2)$$

また、入射する電磁波は時間に関しての変化を伴っているので

$$\mu = \alpha E^\circ \cos 2\pi\nu_0 t \quad (3.3)$$

と表される。よって双極子モーメントは

$$\mu = [\alpha_0 + (\Delta\alpha)\cos 2\pi\nu_k t] E^\circ \cos 2\pi\nu_0 t \quad (3.4)$$

$$= \alpha_0 E^\circ \cos 2\pi\nu_0 t + \frac{1}{2} (\Delta\alpha) E^\circ [\cos 2\pi(\nu_0 + \nu_k)t + \cos 2\pi(\nu_0 - \nu_k)t] \quad (3.5)$$

と、表現される。

この式は、 μ が振動数 ν_0 で変動する成分と振動数 $\nu_0 \pm \nu_k$ で変動する成分があることを示している。周期的に変動するモーメントを持つ電気双極子は、自らと等しい振動数の電磁波を放出する（電気双極子放射）。つまり物質に入射光（周波数 ν_0 ）が照射された時、入射光と同じ周波数 ν_0 の散乱光（レイリー散乱）と周波数の異なる散乱光（ラマン散乱）が放出される。この

式において、第二項は反ストークス散乱 ($\nu_0 + \nu_R$)、第三項はストークス散乱 ($\nu_0 - \nu_R$) に対応し、ラマン散乱の成分を表している。ただし、この式ではストークス散乱光とアンチストークス散乱光の強度が同じになるが、実際はストークス散乱光の方が強い強度を持つ。散乱光の強度は、入射光とエネルギーのやり取りをする始状態にいる分子数に比例する。あるエネルギー準位に分子が存在する確率は、ボルツマン分布に従うと考えると、より低いエネルギー準位にいる分子のほうが多い。よって、分子がエネルギーの低い状態から高い状態に遷移するストークス散乱の方が、分子がエネルギーの高い状態から低い状態に遷移するアンチストークス散乱より起きる確率が高く、その為散乱強度も強くなる。ラマン測定ではストークス散乱光を測定し、励起光との振動数差をラマンシフト (cm^{-1}) と呼び、x 軸にラマンシフトを、y 軸に信号強度を取ったものをラマンスペクトルと言う。

3.1.2 共鳴ラマン散乱

ラマン散乱の散乱強度 S は励起光源の強度 I 、およびその振動数 ν_0 を用いて

$$S = K(\nu_0 - \nu_{ab})^4 |\alpha|^2 I \quad (3.6)$$

K : 比例定数

ν_0 : 励起光の振動数

I : 励起光の強度

と表すことが出来る。ここで、 ν_{ab} 及び α は、

$$\nu_{01} = \frac{E_1 - E_0}{h} \quad (3.7)$$

$$\alpha = \frac{e^2}{m} \sum \frac{f_{ij}}{\nu_{eij}^2 - \nu_0^2} \quad (3.8)$$

E_0 : 励起光入射前の分子のエネルギー準位

E_1 : 入射後のエネルギー準位

h : プランク定数

e : 電子の電荷

m : 電子の質量

f_{ij} : エネルギー準位 E_i と E_j 間の電子遷移の振動子強度

ν_{eij} : エネルギー準位 E_i と E_j 間の電子遷移の振動数

で与えられる。共鳴ラマン効果とは、入射光の振動数が電子遷移の振動数に近い場合、 α の分

母が 0 に近づき、 α の値は非常に大きな値となることで、ラマン散乱強度が非常に強くなる現象である（通常のラマン強度の約 10^6 倍）。よって共鳴ラマン効果において、用いるレーザー波長に依存しスペクトルが変化することに注意する必要がある。

3.1.3 マイクロラマン分光装置

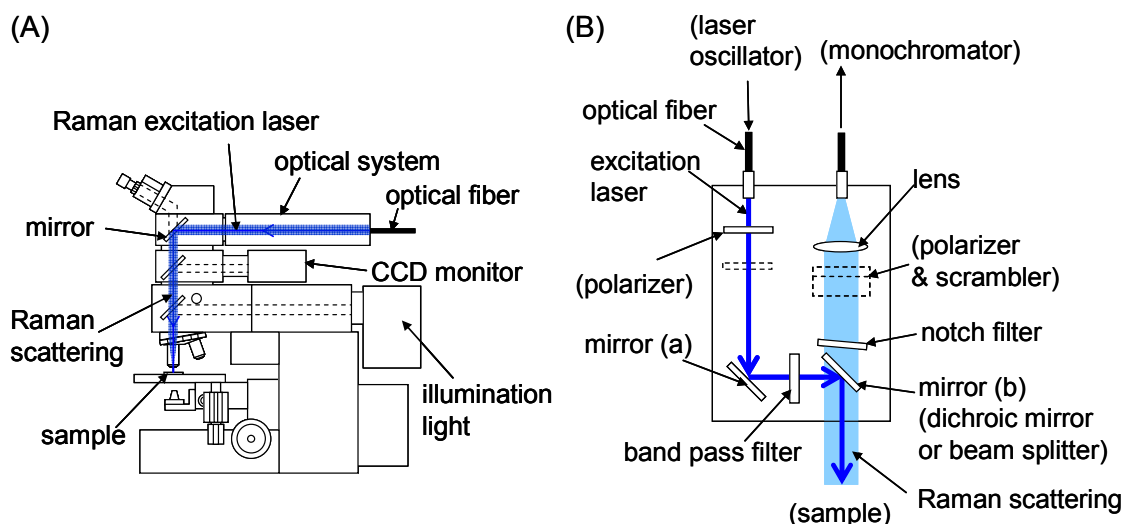


Fig. 3.1 Micro-Raman spectroscope.

Table 3.1 Components of Raman experimental apparatus.

部品名	形式	製造元
システム生物顕微鏡	BX51	OLYMPUS
中間鏡筒	U-AN360P	OLYMPUS
COLOR CCD CAMERA	MS-330SCC	Moswell Co
落射明・暗視野投光管	BX-RLA2	OLYMPUS
バンドパスフィルター	D448/3	Chroma Technology
Dichroic Beamsplitter	DCLP	Chroma Technology
Holographic Supernotch Plus Filter	HSPF-488.0-1.0	Kaiser Optical Systems
光ファイバー	ST200D-FV	三菱電線

マイクロラマン分光装置の概要を Fig. 3.1 に示す。また、装置の構成は Table 3.1 に示す。Ar レーザー及び He-Ne レーザー光をカプラーで光ファイバーに導き、顕微鏡の対物レンズを通過させサンプルステージ上のサンプルに入射する。サンプル上で生じた後方散乱光は光ファイバーで分光器の入射スリットまで導かれる。励起レーザーはバンドパスフィルターでレーザーの自然放出線を、散乱光はノッチフィルターでレイリー光を除去される。また、ダイクロイックミラーによりレイリー光を十分反射し、ラマン散乱光を十分よく透過させ、ラマン分光測定の効率を上げている。マイクロラマン分光装置では励起レーザー光はレンズで集光されているた

め、そのスポットサイズは $1\ \mu\text{m}$ 程度と大変小さく、また、顕微鏡または CCD カメラ像で観察しながら位置合わせもできるため、非常に小さなサンプルでもラマン分光測定が可能となる。また、分解能を厳密に定義することは難しいが、ここでは無限に鋭いスペクトルの入射光に対して得られるスペクトルの半値幅を目安とする。機械的スリット幅 $S_m\ \text{mm}$ と光学的スリット幅 $S_p\ \text{cm}^{-1}$ は分光器の線分散 $d_{\tilde{\nu}}\ \text{cm}^{-1}\text{mm}^{-1}$ で

$$S_p = d_{\tilde{\nu}} S_m \quad (3.9)$$

と表現できる。更に線分散は、スペクトル中心波数 $\tilde{\nu}\ \text{cm}^{-1}$ と分光器の波長線分散 $d_{\lambda}\ \text{nm}\text{mm}^{-1}$ で、

$$d_{\tilde{\nu}} = \tilde{\nu}^2 d_{\lambda} \times 10^{-7} \quad (3.10)$$

と、表される。ツェルニー - ターナー型回折格子分光器の場合、波長線分散は、分光器のカメラ鏡焦点距離 $f\ \text{mm}$ 、回折格子の刻線数 $N\ \text{mm}^{-1}$ 、回折光次数 m で、

$$d_{\lambda} \sim \frac{10^6}{fNm} \quad (3.11)$$

と近似的に求まる。これらから、計算される光学的スリット幅 $S_p\ \text{cm}^{-1}$ を分解能の目安とする。

3.1.4 単層カーボンナノチューブのラマンスペクトル

アルコール触媒 CVD(ACCVD)法によって合成した単層カーボンナノチューブの典型的なラマンスペクトルを Fig. 3.2 に示す。単層カーボンナノチューブのラマンスペクトルの特徴は大きく分けて三つある。一つ目は $1593\ \text{cm}^{-1}$ と円筒構造をしていることに起因するその低波数側に観測される複数のピークによって構成される振動モードで、炭素の六員環の面内の振動に由来する。二つ目は $1350\ \text{cm}^{-1}$ 付近の D-band と呼ばれる緩やかなピークで、グラフェンシート内の格子欠陥由来の振動モードである。結晶性の低いアモルファスカーボンなどにおいて強い強度で観測される。G-band と D-band の強度から単層カーボンナノチューブの絶対量を見積もることはできないが、その強度比(G/D 比)により、単層カーボンナノチューブの質を検討することができる。ただし、 $1593\ \text{cm}^{-1}$ のピークは半導体性単層カーボンナノチューブの振動モードであり、金属性単層カーボンナノチューブが選択的に共鳴すると、金属の連続的な電子状態とフォノンの不連続な状態が結合して次式で表らされるようないわゆる Fano 型のスペクトルに変化するので GD 比で質を検討するときには注意を要する。

$$I(\omega) = \frac{[1 + (\omega - \omega_{BWF})/q\Gamma]^2}{1 + [(\omega - \omega_{BWF})/\Gamma]^2} \quad (3.12)$$

三つ目は $150\ \text{cm}^{-1} \sim 300\ \text{cm}^{-1}$ の領域に現れる RBM (Radial Breathing Mode) と呼ばれるピークで直径方向に全対称的に伸縮する振動に由来する振動モードである。RBM は共鳴ラマン散乱による単層カーボンナノチューブに特有のピークであり、その波数はカイラリティに依存せず、

チューブ径に反比例する。すなわち，ラマンシフト $w \text{ cm}^{-1}$ と直径 $d \text{ nm}$ の関係式

$$w (\text{cm}^{-1}) = 248 / d (\text{nm}) \quad (3.13)$$

を用いることにより，単層カーボンナノチューブの直径を見積もることができる。

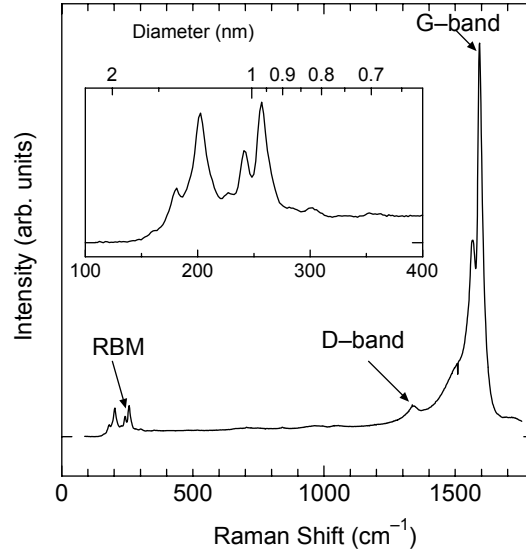


Fig. 3.2 Raman spectra of SWNTs synthesized by ACCVD technique.

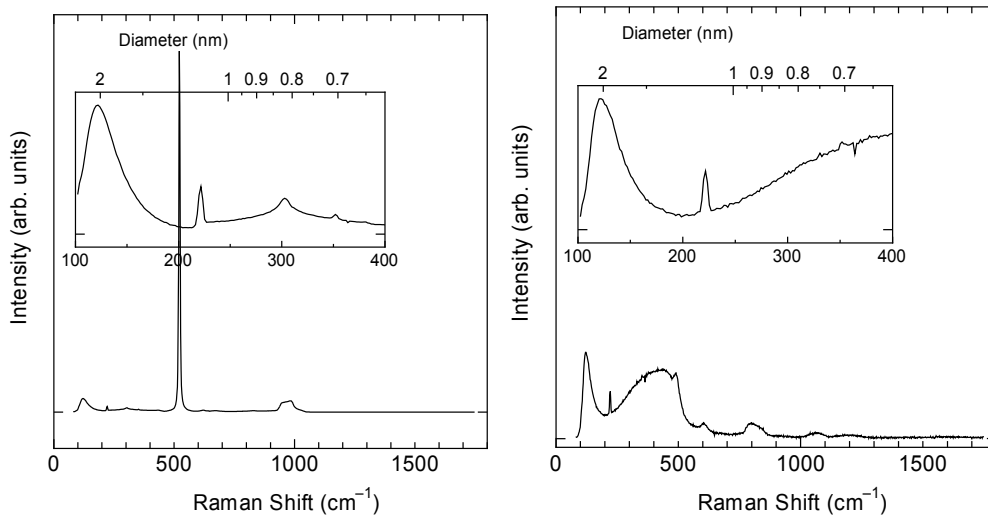


Fig. 3.3 Raman spectra of (a) Silicon and (b) quartz.

また，本研究で使用したシリコン，石英両基板の典型的なラマンスペクトルを Fig. 3.3 に示す。低圧で合成した単層カーボンナノチューブは，合成量が非常に小さいため，ラマンスペクトルには基板と単層カーボンナノチューブ双方のスペクトルが観測されたため，注意が必要である。

3.1.5 Kataura プロット

RBM のピークは共鳴ラマン散乱によるものなので、現れるピークが励起光波長によって変化する。Kataura ら[31]は各カイラリティのチューブごとにどの励起光エネルギーで共鳴ラマン散乱を起こすかを理論計算により求め、縦軸に励起光エネルギー、横軸にラマンシフトを取りプロットした。これは Kataura プロットと呼ばれており、一つのプロットが一つのカイラリティに対応している。Kataura プロットを Fig. 3.4 に示す。赤丸は金属性単層カーボンナノチューブ、黒丸は半導体性単層カーボンナノチューブを表している。Kataura プロットにより、RBM のピークがどのカイラリティ依存のものなのかある程度見積もることができる。参考として本実験で用いた 488nm のレーザー光のエネルギーを青線で示した。

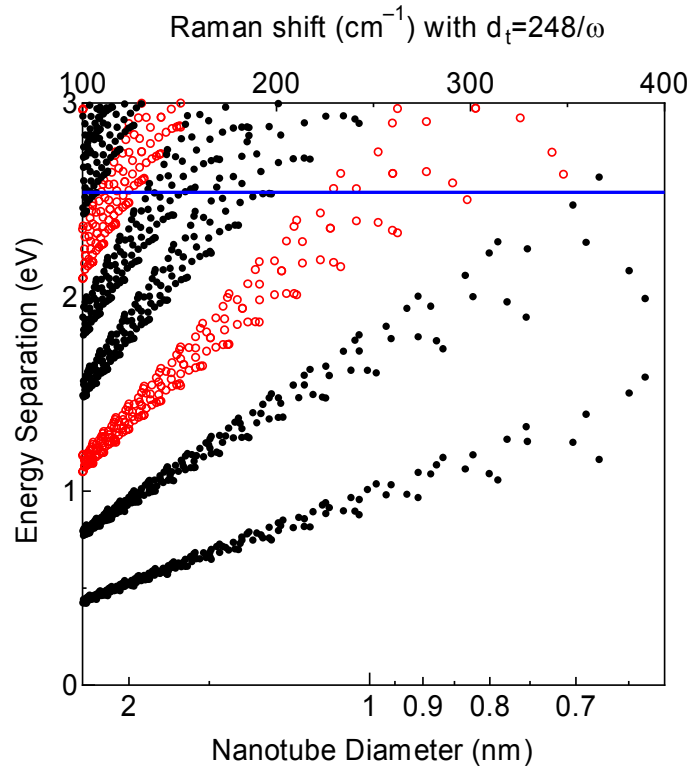


Fig. 3.4 kataura plot.

3.2 走査型電子顕微鏡(SEM)による観察

3.2.1 原理

電子線を試料に照射すると、その電子のエネルギーの大半は熱として失われてしまうが、一部は試料構成原子を励起したり電離したり、また散乱されて試料から飛び出す。走査型電子顕微鏡(Scanning Electron Microscope)では、これらの発生信号のうち主にサンプル表面付近(~10 nm)で発生した二次電子(通常 50 eV 以下程度)を用いる[32]。二次電子の特徴としては、

- ・ 低加速電圧、低照射電流でも発生効率が高い。(サンプルへのダメージを抑えられる)
- ・ 焦点深度が深い。(立体的な構造の観察が可能)
- ・ 空間分解能が高い。(高倍率を得ることが出来る)

Fig. 3.4 に SEM の原理を示す。試料表面及び試料内部のごく浅い所で発生した二次電子のみが真空中に飛び出し、検出器によって発生された電界によって集められ、像を作り出す。SEM の像のコントラスト、つまり二次電子の発生量は、入射電子の入射角、表面形状(凹凸)及び構成原子の平均原子番号の違いによって決まる。一般に平たい表面より、傾斜を持ち尖った凸部分の方が発生量が大きく、また原子番号の大きい原子の方が二次電子を発生しやすい。

加速電圧を上げていくと二次電子発生量は単調に増加していく。しかし、入射電子の進入深度が深くなり、表面で検出される二次電子量が減り極大値を持つことがあり、更にサンプルへのダメージも大きくなる。また、サンプルへのダメージを減らす方法としては、チャージアップしやすいサンプルに対しては真空度を悪くしてチャージアップを防いだり、熱伝達率が低く昇温によってダメージを受けるサンプルに対しては照射電流量を下げたりする必要がある。

SEM 観察は物質の表面散乱した電子を検出しているため 3 次元構造が観察できる。また作成

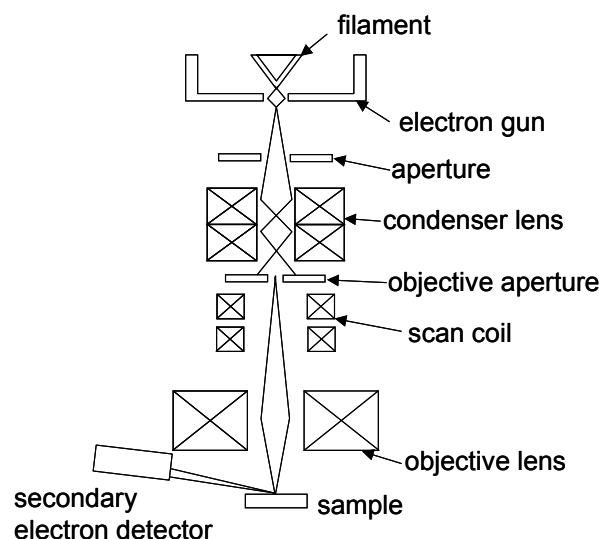


Fig. 3.5 SEM principle.

した導電性のある試料であれば処理を施さなくても直接試料を観察できるので、作成直後の状態を維持したまま物質構造が観察できるところが特徴である。

Table 3.2 SEM apparatus.

部品名	形式	製造元
走査型電子顕微鏡	S-4800	日立ハイテクノロジーズ

3.2.2 単層カーボンナノチューブの観察方法

サンプルをカーボンペーストにより SEM 用試験台に固定した。加速電圧は 1.0 kV，倍率は数千倍から数十万倍程度の範囲で観察，写真撮影を行った。アルコール触媒 CVD 法(エタノール, 800 °C, シリコン基板)で生成した垂直配向単層カーボンナノチューブ膜の SEM 像を Fig. 3.6 に示す。

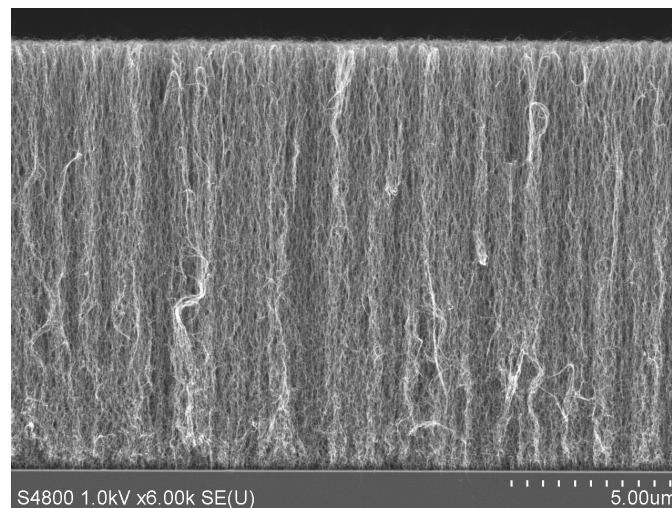


Fig. 3.6 SEM image of VA-SWNTs synthesized by conventional ACCVD technique.

3.3 透過型電子顕微鏡(TEM) による観察

3.3.1 原理

高速に加速された電子は固体物質に衝突すると、電子と物質との間で相互作用が起き、電磁波及び二次電子が生じる。物質が薄い場合、電子の大部分は何も変化を起こさずに通り抜けてしまう（透過電子）が、その他にエネルギー不変のまま散乱される電子（弾性散乱電子）やエネルギーの一部を失って散乱される電子（非弾性散乱電子）が存在する。透過型電子顕微鏡（Transmission Electron Microscope, TEM）では電子と物質との相互作用の結果生じた透過電子、

弾性散乱電子あるいはそれらの干渉波を拡大して像を得ている[33].

電子源からでた電子は収束レンズを通った後試料に衝突する．このとき生じた透過電子や弾性散乱電子は対物レンズ，中間レンズそして投影レンズを通過し蛍光スクリーン上で像を結ぶ．電子顕微鏡で言うレンズとは光学顕微鏡などに使われるガラスレンズではなく，磁界型電子レンズのことであり，細い銅線をコイル状に巻いたものである．このコイル内の磁界を電子ビームが通過すると，フレミングの左手の法則に従う力を受け，回転・屈折する．像の回転を除けば，光学凸レンズと同じ屈折によるレンズ作用が起き，電子ビームは一点に収斂する．

Table 3.3 Components of TEM apparatus.

部品名	形式	製造元
透過型電子顕微鏡(東京大学工学部超高压電子顕微鏡室)	JEM4000EX II	日本電子
超音波分散器	3510J-DTH	Branson
TEM観察用グリッド	マイクログリッド貼付メッシュ	日新EM
真空デジケータ	416-22-86-35	大成理化

3.3.2 観察方法

透過型電子顕微鏡（TEM）は東京大学工学部超高压電子顕微鏡室の JEM2000EX II を使用した．サンプルはエタノールに超音波分散させた試料を TEM 用マイクログリッドに数滴滴下させ，一晚真空デシケータ内で乾燥させたものを用いた．加速電圧は 200 kV，測定倍率は数万倍から 20 万倍程度で観察，写真撮影を行った．単層カーボンナノチューブを観察するとチューブ側面が濃い 2 本の線になって写り，側面と内部に明確な濃淡が現れるので作成した試料が単層カーボンナノチューブであるのか多層カーボンナノチューブであるのかの判別が可能である．Fig. 3.7 にアルコール触媒 CVD 法で生成した単層カーボンナノチューブの TEM 像を示す[34].

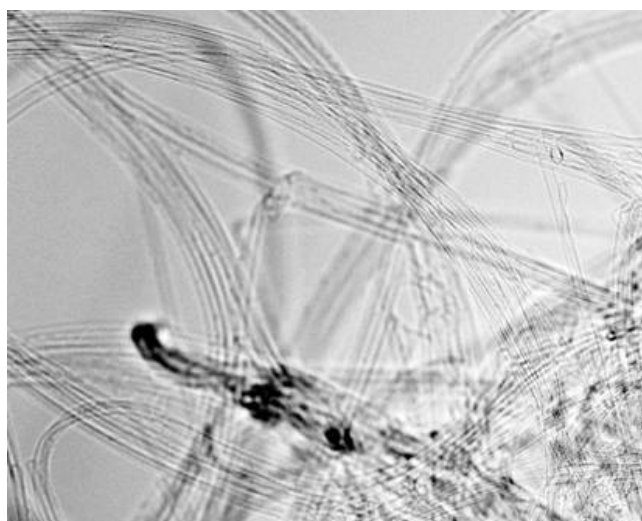


Fig. 3.7 TEM image of VA-SWNTs by Murakami [34].

3.4 原子間力顕微鏡(AFM) による観察

Fig. 3.8 に AFM の概略を, Table 3.4 にその構成を示す.

Table 3.4 Components of AFM apparatus.

部品名	形式	製造元
走査型プローブ顕微鏡	SPI3800N	セイコー
環境制御装置	STP-25IS	セイコー

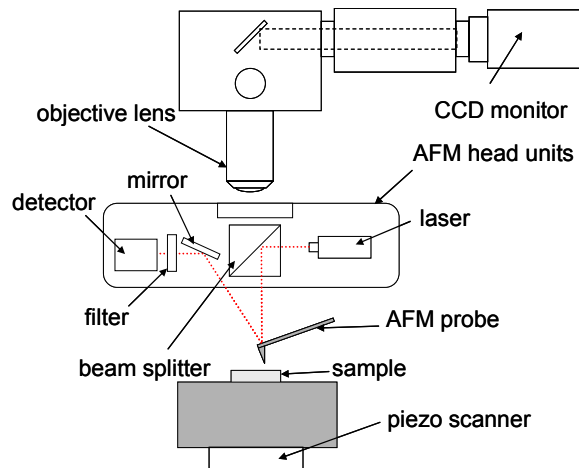


Fig. 3.8 AFM apparatus

3.4.1 原理

原子間力顕微鏡 (atomic force microscope, AFM) とは走査型プローブ顕微鏡(scanning probe microscope, SPM)の一種である. SPM はプローブをサンプル表面に接近させたまま平面上を走査することで, サンプル表面の情報 (主に表面の形状) を得る.

AFM には接触型 AFM (contact AFM), 接触型タッピング AFM(tapping AFM)および非接触型タッピング AFM (no-contact tapping AFM) の 3 種類がある. いずれもプローブをサンプル表面から一定距離を保ちながら走査させ, サンプル表面の形状をナノメートルオーダーで測定するというものである[35, 36].

接触型 AFM では, プローブをサンプル表面に押し付けサンプル表面原子の反発力によるプローブの撓み量を一定にすることで, プローブとサンプルの距離を一定に保つ. 一方, タッピング AFM は電気信号で振動させたプローブをサンプルに近づけ, サンプル表面に近づいた時の原子間力によるプローブの振幅減少量を一定にすることで, プローブとサンプルの距離を一定に保つ. プローブの撓み量及び振動振幅はレーザー光を利用した光テコを用いて計測する.

表面物性が一定な場合は, プローブとサンプルとの距離が一定に保たれ, サンプル表面の凹

凸情報が得られることになるが、表面物性が一定でない場合プローブ先端との親和性の違いが測定に影響を与える。また、あえてプローブをサンプルに押し付け引き摺るように走査させることで表面の動摩擦力の強弱を測定するというように、AFM は様々な応用も可能である。接触型 AFM ではプローブはサンプル表面の吸着物質（水など）による吸着や直接サンプルとの接触を受けながら走査していくためサンプルへのダメージがあり、柔らかいサンプルには向いていない。一方、タッピング AFM ではサンプルへのダメージを抑えることができる。プローブの共振周波数より低周波数において振動させた場合、プローブはわずかながらサンプル表面に触れているのでこれを接触型タッピング AFM と呼ぶ。一方、共振周波数より高周波数で振動させた場合、プローブは殆どサンプルに触れないためこれを非接触型タッピング AFM と呼ぶ。これらタッピング AFM は接触型 AFM よりは若干分解能が落ちるが、サンプルへのダメージを小さくすることができる。AFM は高い分解能を持つ測定であるにも関わらず、その測定可能環境は非常に幅広く大気中はもちろん、気体・液体および真空中でも測定が可能である。AFM の高さ方向の分解能はそのプローブの先端形状で決定するので、先端曲率が小さければ小さいほど分解能が高くなる。実際はプローブ先端の一部の微小凸部のみが測定に関与し、先端曲率以上の分解能が得られ 1 nm 程度の分解能がある。

3.4.2 単層カーボンナノチューブの AFM 測定

Fig. 3.8 のサンプル台に資料を乗せ、プローブをセットすれば測定ができる。但し、サンプル表面の帯電や過度の湿気など、測定環境により測定が困難になる場合がある。

AFM の垂直方向の分解能は約 0.1 nm と非常に高いが、AFM プローブの先端局率は 100 nm 程度であり平面方向の分解能は数 nm である。単層カーボンナノチューブのようなナノスケールの大きさのサンプル測定の場合、AFM プローブ先端形状の影響が大きく現れる。例えば、平坦なシリコン基板上に孤立して存在する単層カーボンナノチューブを AFM で測定した結果を Fig. 3.9 に示す。Fig. 3.9(A)の AFM 像ではシリコン表面に単層カーボンナノチューブが点在している様子が分かる。AFM において単層カーボンナノチューブの直径はその高さとして測定され、Fig. 3.9(B)にある断面プロファイルでは直径が 2.0 nm であることが分かる。しかし、単層カーボンナノチューブの幅に関しては、プローブ先端の局率に依存し、更に強い押し付け力で AFM プローブを走査させてしまうと単層カーボンナノチューブが移動することもあり正確に測定することは難しい。これらの結果、単層カーボンナノチューブの幅は数 10 nm 程度と明らかに大きな値となることに注意しなければならない。

単層カーボンナノチューブサンプルの形状観察は AFM の他に SEM, TEM などを用いることが多い。しかし、SEM, TEM では電子線照射による単層カーボンナノチューブへの影響があり、例えば単層カーボンナノチューブを用いた電界効果トランジスタなど単層カーボンナノチ

チューブ電子デバイスを SEM 観察すると、その性能を示さなくなるということがある[37]. これに対し、AFM では AFM プローブのサンプルへの押し付けを最小限に抑えることで、非接触な形状測定が可能である. 大気中だけでなく、真空中やガス雰囲気中での測定が可能な AFM 測定は単層カーボンナノチューブの電子デバイスとしての応用が高まる中、ますます重要になってくると言える.

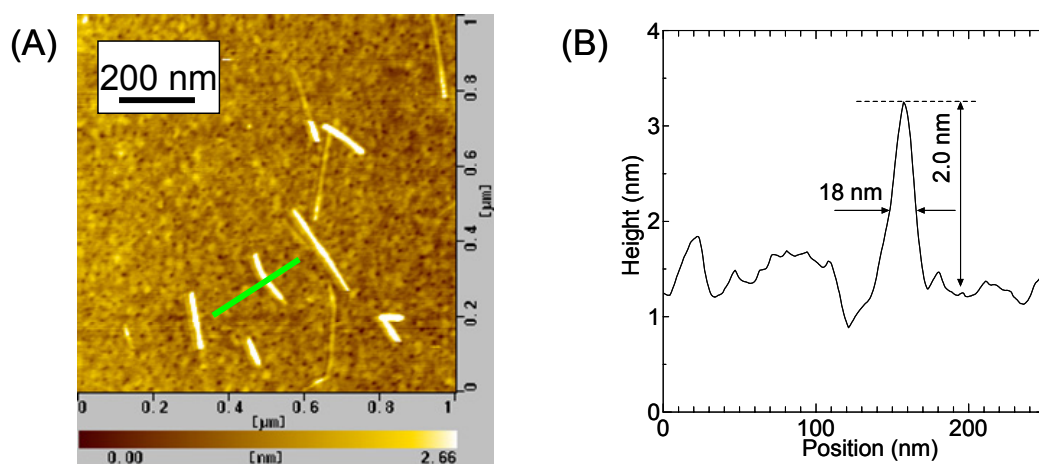


Fig.3.9 (A) AFM image of SWNTs directly generated on the silicon substrate by Chiashi [38]. (B) Cross-section diagram along the green line in Fig. (A). It shows the diameter of the SWNT is 2.0 nm.

第四章

結果と考察

4.1 生成条件の探索

本実験の特徴は、サンプル基板のみを加熱し、炭素源であるエタノールガスは、サンプル基板の発熱により加熱される点である。また、合成チャンバである超高真空チャンバをターボ分子ポンプにより排気した後に実験をおこなっているため、不純物の影響を抑えて ACCVD 実験をおこなうことができる。本節では、低圧での単層カーボンナノチューブの生成条件を探索する。

本研究において、単層カーボンナノチューブの生成はラマン分光装置を中心に判断した。ラマン分光装置の励起波長には 488.0 nm を使用した。また、G-band ピークから合成量を判断するために、シリコンの $900\sim1050\text{ cm}^{-1}$ 付近に現れる幅のあるピークにより規格化をおこなった。

4.1.1 石英基板を用いた単層カーボンナノチューブの合成

本節では、標準的な CVD 装置において合成実績のある石英をサンプル基板として用いて合成実験をおこなった。シリコンヒーターに石英基板と熱電対を Fig. 4.1 の様に設置し、温度を変化させて ACCVD 合成をおこなった。ターボ分子ポンプにより背圧を 10^{-4} Pa 以下に排気しながら一度 800°C まで昇温した後、目的の温度に保った。その後バルブを閉じ合成チャンバを密閉した後、 130 Pa のエタノールを導入し密閉状態で ACCVD 合成をおこなった。本研究室による実験結果から、ACCVD 法においては、エタノールの熱分解が単層カーボンナ

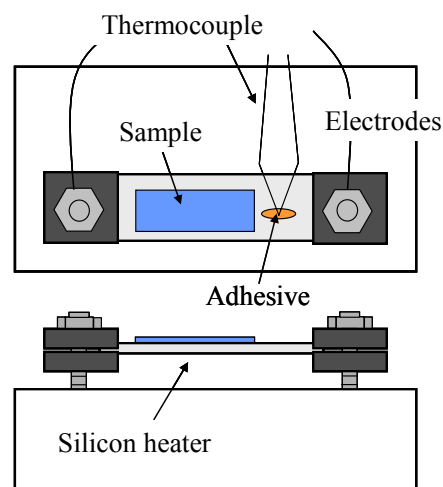


Fig. 4.1 Outline of silicon heater on sample and thermocouple.

ノチューブの合成に強い影響をあたえていると報告されており、本節の実験では、エタノールの熱分解を促進するために、排気をおこなわず合成チャンバを密閉した状態で ACCVD 合成をおこなった。本実験では、温度の測定に熱電対を使用した。放出ガスの影響を最小限に留める為に、熱電対のみをシリコンヒーターに接

着した．接着剤の硬化は，空气中において 10 分間，120 °C で加熱した．しかし，温度を上昇させていくと 700 °C 前後で次第に熱電対がシリコンヒーターから剥がれ，正確に温度を測定できない問題がある．そこで，熱電対の近傍を放射温度計で測定し，シリコンヒーター表面の温度を Fig. 4.2 のように推測した．

ラマン分光装置により測定した分析結果を Fig. 4.3 に示す．熱電対により測定した温度は 600, 700, 800 °C であるが，昇温の際に熱電対がシリコン基板から剥がれているため，Fig. 4.2 の結果から推測

すると，シリコンヒーターの温度はそれぞれ 900, 1000, 1100 °C 程度であるとかんがえられる．サンプルの温度は両者の間にあると考えられるが，正確な測定は難しい．Fig. 4.3 の結果から，高温ほど単層カーボンナノチューブの合成量が大きく，また，G/D 比が 80.8 と高純度の単層カーボンナノチューブが合成されていることが分かる．次に，Fig. 4.2 中の 1100 °C で合成したサンプルを SEM により観測した．観測結果を Fig. 4.4 に示す．チューブ上の物質が疎らに合成されており，単層カーボンナノチューブの合成を裏付けるものである．

以上の結果より，石英基板を用いて高純度の単層カーボンナノチューブの合成に成功した．しかし，石英基板では，合成環境に悪影響を与えずに基板表面の温度を，熱電対，放射温度計共に正確に測定することは難しく，正確な合成評価をすることができない．そこで以降の実験ではサンプル基板をシリコンに変更した．

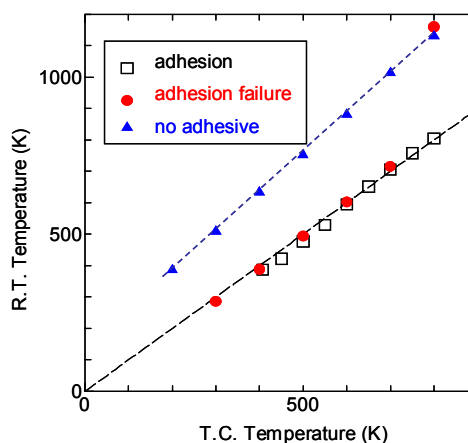


Fig. 4.2 Temperature on silicon heater measured by thermocouple and radiation thermometer.

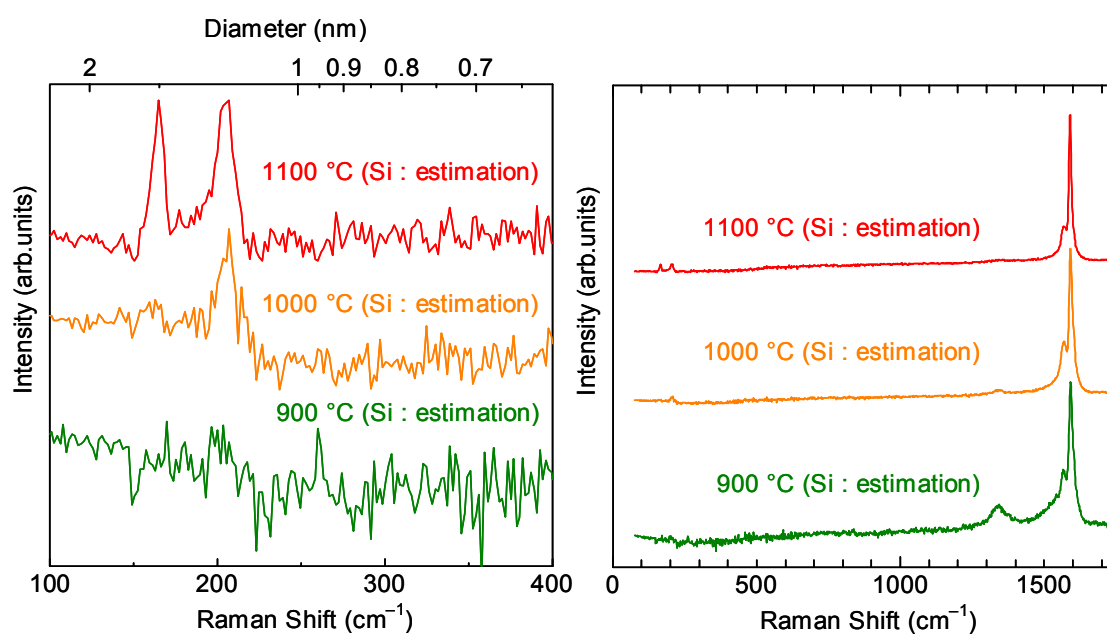


Fig. 4.3 Raman spectra of SWNTs synthesized on quartz substrate at 130 Pa for 1 h.

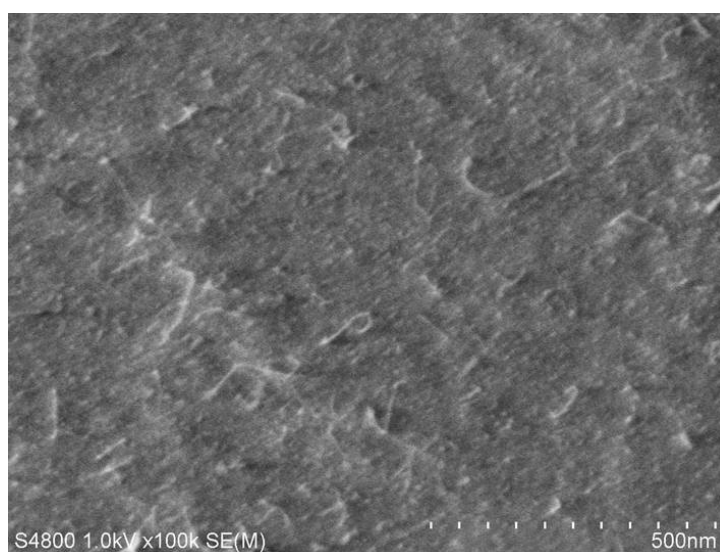


Fig. 4.4 SEM picture of SWNTs synthesized on quartz substrate at 1100 °C (silicon heater) and 130 Pa for 1 h.

4.1.2 酸化膜の影響評価

ここでは、酸化膜が単層カーボンナノチューブの合成にどのような影響を与えるかを評価した。使用したサンプルは以下のとおりである。

Si sample 1

酸化膜：数 nm（自然酸化膜）

低効率： $8.5 \sim 11.5 \cdot \Omega \text{ cm}$

Si sample 2

酸化膜：50nm

低効率： $10 \Omega \cdot \text{cm}$

本実験装置のシリコンヒーターでは、抵抗率 $0.02 \Omega \cdot \text{cm}$ のシリコンを使用している。ここでは、抵抗率の異なるサンプルの合成反応を観察するため、それぞれのサンプルを Fig. 4.1 のようにシリコンヒーター上に設置し、130 Pa において、 800°C 、1 時間の ACCVD 合成をおこなった。前節同様に合成前にターボ分子ポンプにより 10^{-4} Pa 以下まで排気しながら昇温し、130 Pa のエタノールを導入した後、バルブで合成チャンバを密閉した状態で ACCVD 合成をおこなった。ただし、この実験では温度制御に熱電対を利用しているために温度は正確ではなく、Fig. 4.2 から推測すると、サンプル基板表面の温度は 1100°C 程度であると考えられる。放射温度計によりサンプルのシリコン基板を測定したところ、約 950°C であった。ラマン分光装置による分析結果を Fig. 4.5 に示す。酸化膜厚が 50 nm であるサンプルには RBM や G-band といった単層カーボンナノチューブ特有のスペクトルが確認できる。一方、自然酸化膜のサンプルでは、それらいずれのピークも確認することができず、単層カーボンナノチューブは合成できないことが分かる。また、酸化膜が 50 nm のシリコンサンプルを SEM により観察した結果を Fig. 4.6 に示す。この結果からも、チューブ上の物質が疎らに合成されていることが確認でき、単層カーボンナノチューブの合成を裏付けるものである。

酸化膜は高温で熱すると徐々に減少する。そのため、自然酸化膜のように酸化膜厚が薄すぎると、加熱の過程で触媒がシリコンに溶け込み単層カーボンナノチューブを生成できないと考えられる。そのため、シリコンヒーターを用いて ACCVD 合成をおこなう場合、酸化膜厚を数十 nm 以上にする必要がある。

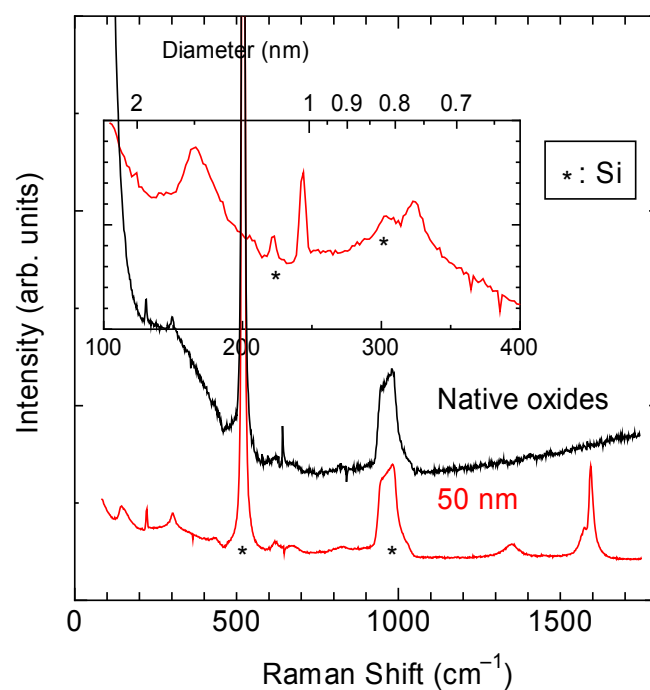


Fig. 4.5 Raman spectra of samples on Si/SiO₂ (native oxides and 50 nm oxides film) synthesized at 130 Pa 950 °C (silicon heater: 1100 °C), for 1h.

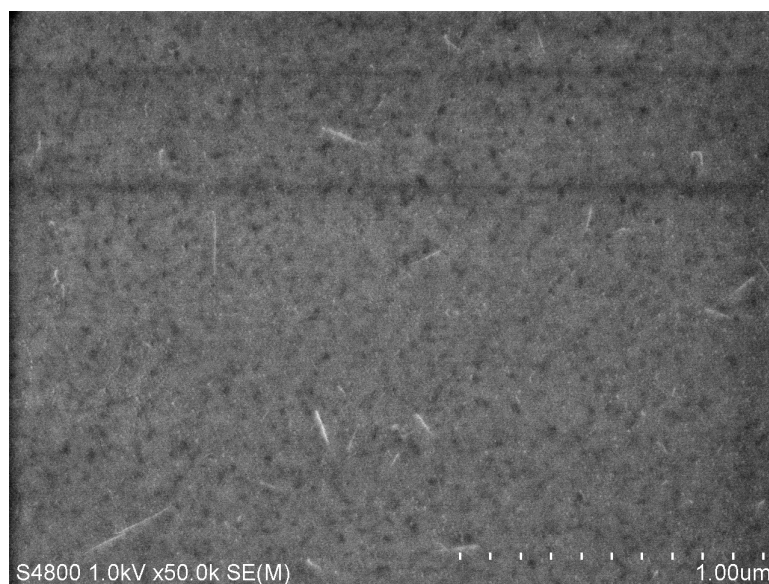


Fig. 4.6 SEM images of SWNTs on Si/SiO₂ (50 nm oxides film) synthesized at 130 Pa 950 °C (silicon heater: 1100 °C), for 1h.

4.1.3 不純物の影響評価

ここでは、不純物ガスが単層カーボンナノチューブにどのような影響を与えるのかを評価した。一方のサンプルは Fig. 4.1 の様に熱電対の接着のみに接着剤を使用し、他方は Fig. 4.7 に示すように、シリコンサンプル、熱電対ともに接着剤を使用した。熱電対のみ接着したサンプルは、空気中において 10 分間 120 °C で加熱することで接着剤を硬化した。接着剤から放出させるガスからの汚染の影響を最小限に抑えるため、接着剤の硬化時間を短くした。一方、シリコンサンプルとシリコンヒーターとを熱電対で挟んで接着したサンプルは、標準的な

CVD 装置において Ar を 40 kPa 流しながら 6 時間加熱し、接着剤を十分に硬化させた。熱電対により温度を制御しながら 800 °C、130 Pa、30 分の条件において ACCVD 合成をおこなった。合成時間を 30 分に変更した理由は 130 Pa の条件では 30 分程度で触媒が失活し、合成が完全に止まっていると考えられるためである。接着剤から放出されるガスの影響を最小に抑えるため、排気しながら ACCVD 合成をおこなった。しかし、双方の実験においても、昇温中に接着剤が剥がれ、温度を正確に測定できていない。Fig. 4.2 から推定するとシリコンヒーター表面の温度は 1100 °C 程度であると考えられる。

ラマン分光装置による分析結果を Fig. 4.8 に示す。この結果が示す通り、接着剤を多く使用したサンプルでは単層カーボンナノチューブが合成できていないことが分かる。これは接着剤から放出するガスが基板表面を覆い、エタノールとコバルト触媒との化学反応を妨害しているためだと考えられる。熱電対を使用して温度測定・制御をおこなうと、接着剤から放出されるガスが単層カーボンナノチューブの合成に悪影響を与え、特にエタノールの圧力を低圧にしていくとその影響はさらに大きくなると考えられる。そこで、以降温度の測定・制御には放射温度計のみを使用する。

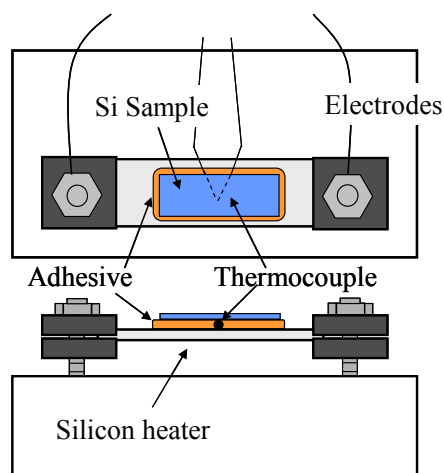


Fig. 4.7 Outline of silicon heater on sample and thermocouple with adhesive.

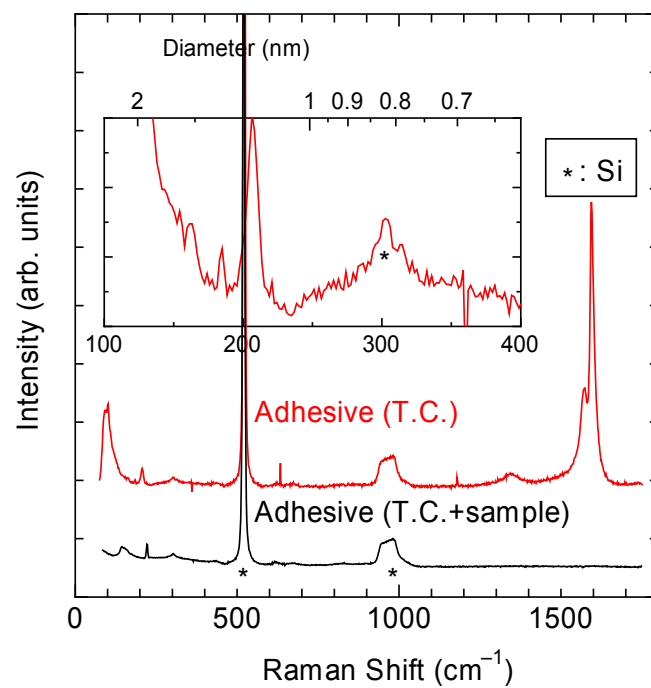


Fig. 4.8 Raman spectra of samples with different glue conditions.

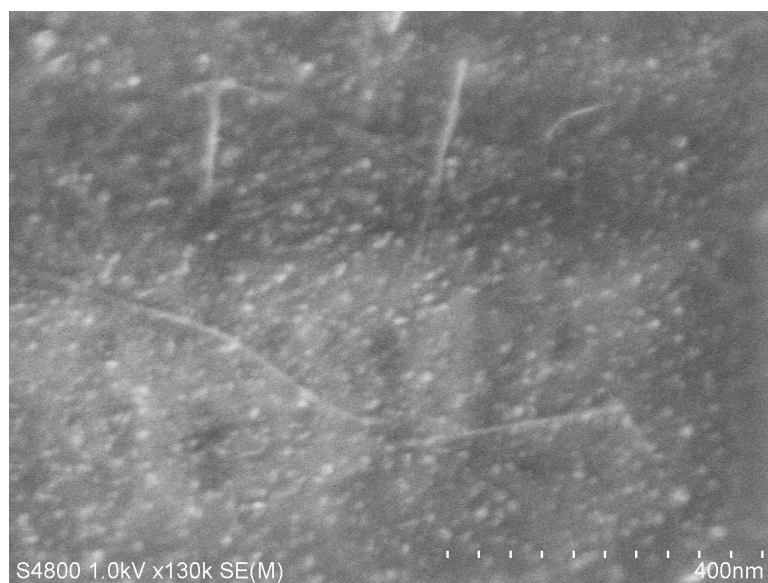


Fig. 4.9 SEM images of SWNTs synthesized at 130 Pa 1100 °C (silicon heater), for 30 min.

4.1.4 生成条件のまとめ

4.1.1～4.1.2 節の実験結果より，温度，圧力を正確に制御し，単層カーボンナノチューブの合成反応を詳しく分析するためには，以下の点が重要であることがわかった．

- A) 温度を正確に測定するため，サンプル基板にはシリコンを使用し，シリコンヒーターによる直接通電加熱法によりサンプルの加熱をおこなう．
- B) サンプル基板に用いるシリコンは，酸化膜が 50 nm であり，シリコンヒーターに適した低効率 $0.02 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$ 程度の Sumco 社製のシリコンウェハーを使用する．
- C) ACCVD 合成環境へ接着剤から放出されるガスからの汚染の影響を防ぐために，放射温度計のみにより温度測定をおこなう．放射温度計の測定精度は 2.4.3 節で説明した通り測定に十分であると考えられる．

以降，以上のとおり実験をおこなう．また，4.1.1，4.1.2 節の実験では，エタノールの熱分解を促進するために，合成チャンバを密閉した状態により ACCVD 合成をおこなった．しかし，圧力・温度・時間を変化させて実験をおこなった場合，それぞれの温度・圧力によりエタノールの熱分解が異なってしまうため，以降の実験では，真空ポンプにより排気をおこないながら ACCVD 合成をおこなっている．

4.2 中真空領域における ACCVD 合成

ここでは、1 Pa～130 Pa という中真空領域において、ACCVD 合成実験をおこなった。不純物の影響を抑えるため、ACCVD 合成をおこなう前に、ターボ分子ポンプにより 10^{-4} Pa 以下に排気した。その後、エタノールを目的圧力まで流入させ、ACCVD 合成をおこなった。ACCVD 合成はメカニカルブースタポンプにより排気しながらおこなった。合成圧力の調整は、エタノール側の超高真空バリアブルリークバルブ、排気ポンプ側のメイン、ニードルバルブにより調整した。また、各圧力でのエタノールの流入量を一定として実験をおこなった。

4.2.1 標準的な ACCVD 合成条件による合成

ここでは、標準的な ACCVD 合成と似た状態において温度を 500～800 °C と変えて実験をおこなった。標準的な ACCVD 装置では、背圧は 30 Pa 程度までしか排気することができず、また、装置のリーク量も大きい。また、サンプルだけでなく、エタノール自身も合成温度まで加熱しており、以上の 3 点が本 HV-ACCVD 装置とは異なる。

合成方法は以下の通りである。まず、40kPa のアルゴン・水素複合ガスを流しながら 15 分かけて一旦 800 °C まで昇温することで触媒を還元する。アルゴン・水素混合ガスを止め、TMP で 10^{-4} Pa 以下まで排気しながら温度を目標温度に保つ。その後、ゲートバルブを閉じ、エタノールを流入させ、メカニカルブースタポンプで排気しながら、130 Pa にて ACCVD 合成をおこなった。合成時間は 30 分とした。これは予備実験において 130 Pa では 30 分までに触媒が失活し、SWNT の合成が止まると考えられるためである。

ラマン分光装置による分析結果を Fig. 4.10 に示す。G-band の強度が一番強く、合成量が一番多い温度は 700 °C であり、その温度よりも高温又は低温での実験では G-band の強度が低く、合成量が少ないと考えられる。以降、G-band 強度が一番強く、合成量が一番多いと考えられる温度を最適合成温度と定義する。最適合成温度よりも高温側では、単層カーボンナノチューブの合成量は減少するものの、G/D 比が高くなり、高純度の単層カーボンナノチューブが合成された。一方、最適合成圧力よりも低温側では、合成量が減少すると同時に G/D 比が悪くなり、G-band の形状がなだらかになり、単層カーボンナノチューブの品質が悪くなった。これは、高温ほどアモルファスカーボンなどの欠陥因子に対する単層カーボンナ

ノチューブの相対的安定性が増すためであると考えられ、この傾向は標準的な ACCVD 合成で使用する 1~数 kPa の領域と同様の傾向である。ラマンスペクトルの RBM から判断すれば、1.0 nm 以上の半導体性の単層カーボンナノチューブが多く合成されていることが分かる。

800, 700 °C で合成したサンプルを SEM により観察した結果をそれぞれ Fig. 4.10, Fig. 4.11 に示す。ラマン分光測定の結果と同様に、最適合成圧力である 700 °C のサンプルの方が、単層カーボンナノチューブが多く合成されていることが分かる。800 °C のサンプルでは短いナノチューブが基板表面に水平に合成され、長いナノチューブバンドルが疎らに分布している。一方、700 °C のサンプルではナノチューブのバンドルが上にいくほどお互いに束になり、基板上に単層カーボンナノチューブが膜状に合成されていることが分かる。

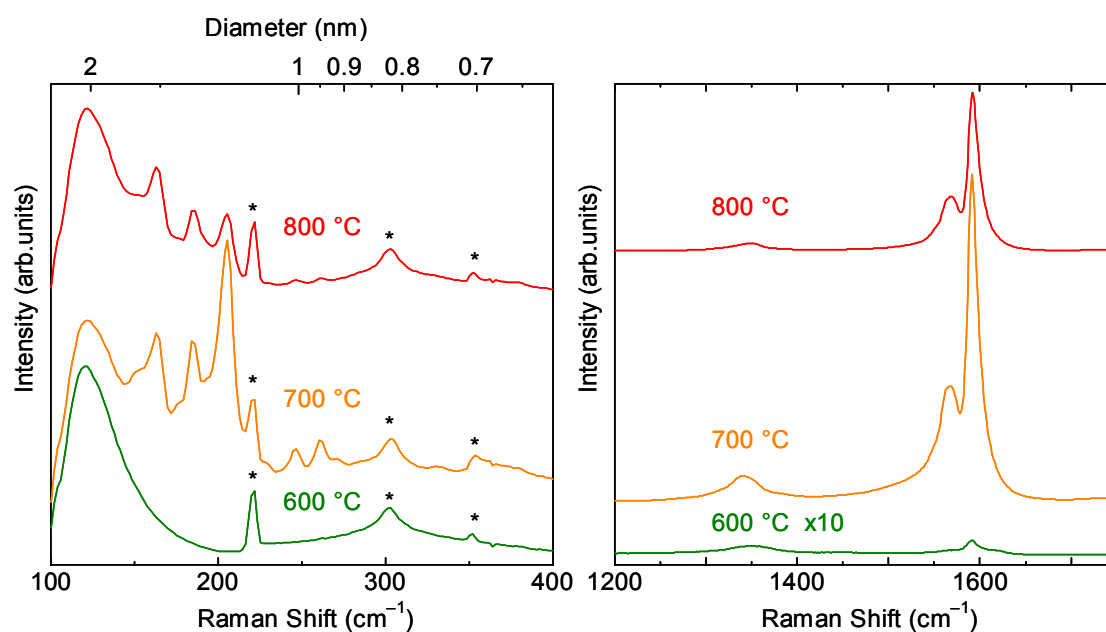


Fig. 4.10 Raman spectra of SWNTs synthesized at 130 Pa with Ar/H₂.

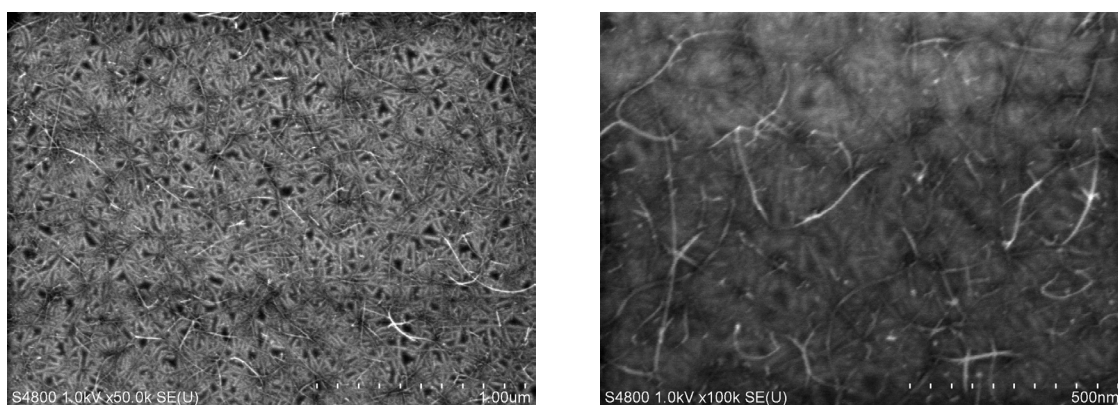


Fig. 4.11 SEM images of SWNTs synthesized at 130 Pa and 800 °C.

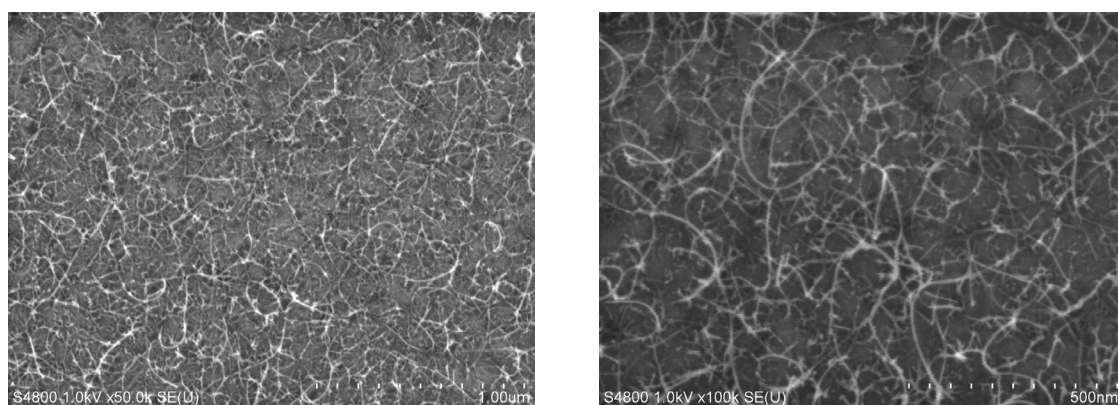


Fig. 4.12 SEM images of SWNTs synthesized at 130 Pa and 700 °C.

4.2.2 アルゴン・水素混合ガスが与える影響の評価

本節では、低圧・低温での SWNT 合成条件の探索のため、アルゴン・水素混合ガスが単層カーボンナノチューブの合成にどのような影響を与えるのかを評価した。エタノールの圧力を 10 Pa, 合成時間を 30 分とし、合成温度を変化させ、CVD 合成実験をおこなった。アルゴン・水素混合ガスを使用しない条件では、昇温中 TMP ポンプにより 10^{-4} Pa 以下に排気した。アルゴン・水素混合ガスを使用した条件では、まず 40 kPa のアルゴン・水素混合ガスを流しながらサンプルを目標温度まで加熱し、その後アルゴン・水素混合ガスを止め、 10^{-4} Pa 以下まで排気してから ACCVD 合成をおこなった。バリアブルリークバルブによってエタノールの流入量を一定として実験をおこなった。

ラマン分光装置による測定結果を Fig. 4.13 に示す。アルゴン・水素混合ガスを使用したものでは、最適合成温度が 700 °C 付近になっているのに対し、アルゴン・水素混合ガスを使用しない実験では、最適合成温度は 600 °C 付近となっている。また、G-band の強度から合成量を比較すると、アルゴン・水素混合ガスを使用しない条件の方が、合成量著しく大きい。アルゴン・水素混合ガスを使用した実験結果ではいずれの温度でも合成量が少なく、最適合成温度である 700 °C のみでかすかに RBM にピークが確認できる。アルゴン・水素混合ガスを使用しない実験では、600~750 °C に RBM ピークが確認でき、1.0 nm 以下の細い単層カーボンナノチューブも合成されていることが分かる。

続いて、Fig. 4.13, Fig. 4.14 中の合成量が多いと思われるサンプルを SEM により観察した。観察結果をそれぞれ Fig. 4.15, Fig. 4.16 に示す。アルゴン・水素混合ガスを使用した条件では、最適合成温度の 600 °C では前節 130 Pa における合成量には及ばないものの多くの単層カーボンナノチューブが合成されていることが分かる。最適合成温度より高温である 700 °C のサンプルではラマン分光装置による分析結果同様、合成量は非常に少なくなっているものの、単層カーボンナノチューブの合成が確認できた。アルゴン・水素混合ガスを使用したサンプルも単層カーボンナノチューブの合成が確認できたが、合成量が非常に少ない。

以上の結果により、低圧での ACCVD においては、昇温中にアルゴン・水素混合ガスによる還元をおこなわない方がより低温で単層カーボンナノチューブが合成できると考えられる。この理由としては、アルゴン・水素還元ガス中に含まれ

ている不純物が触媒と炭素源との化学反応に悪影響を与え、特に低圧環境においてはその影響が相対的に大きくなるためではないかと考えられる。本実験装置では低リークの環境であり、背圧を高真空にして昇温しているため、アルゴン・水素混合ガスを用いなくても十分触媒の還元が進んでいると考えられる。以降の実験では、さらに低圧の環境で ACCVD 合成をおこなうため、ターボ分子ポンプにより排気をおこないながらサンプル基板の昇温・還元をおこなう。

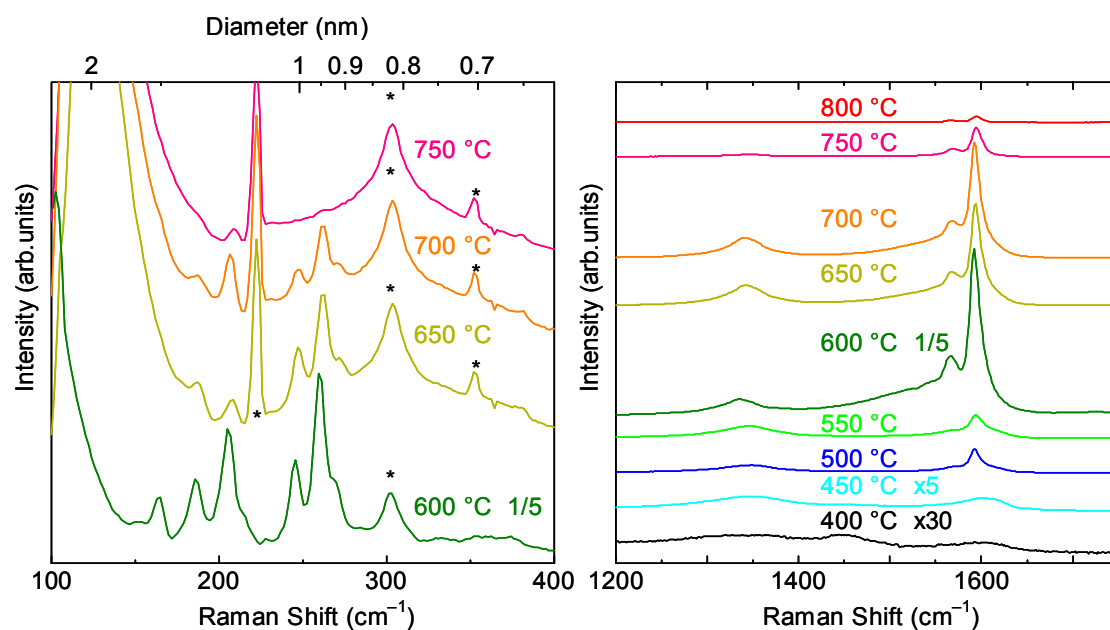


Fig. 4.13 Raman spectra of samples synthesized at 10 Pa without Ar/H₂.

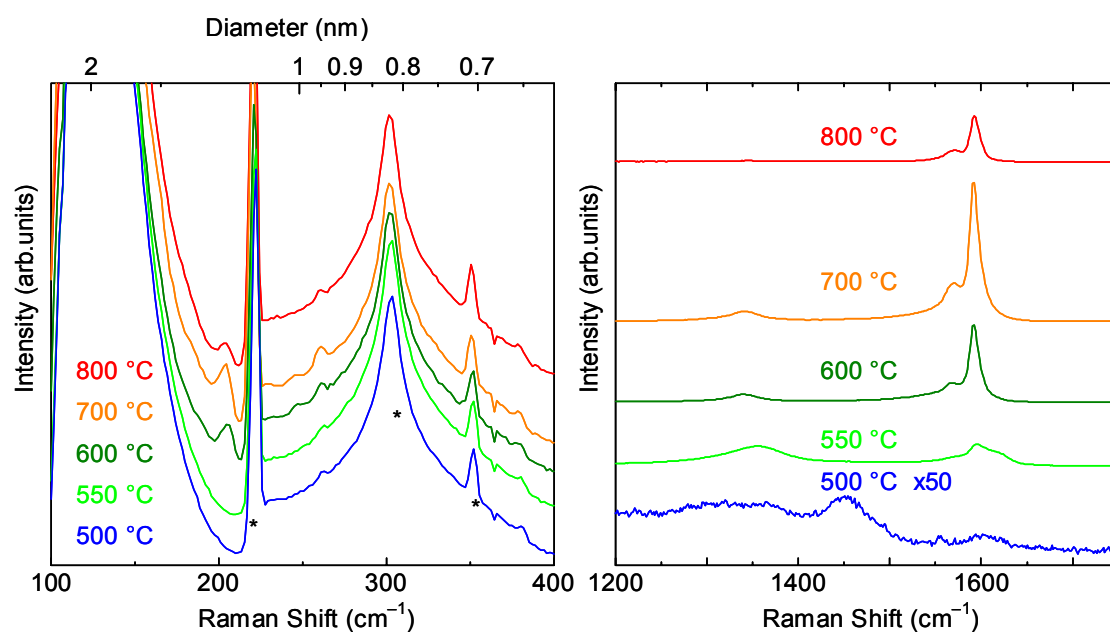
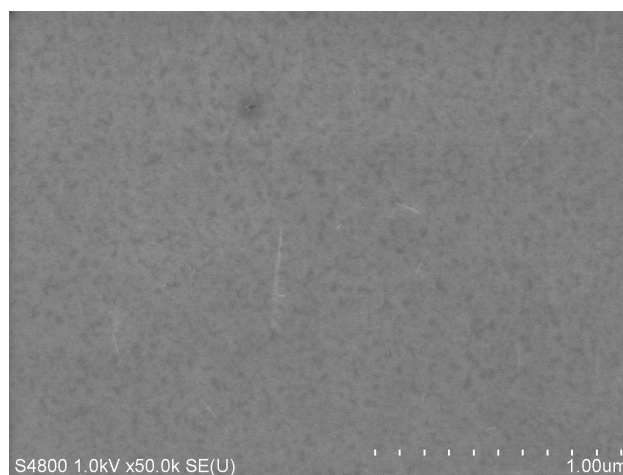
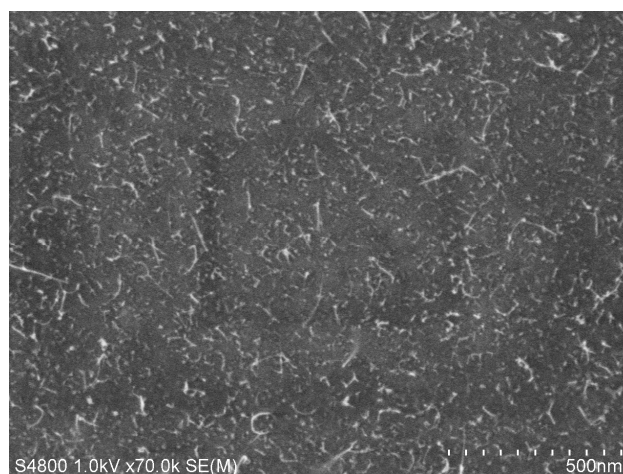


Fig. 4.14 Raman spectra of samples synthesized at 10 Pa with Ar/H₂.



(a)



(b)

Fig. 4.15 SEM images of SWNTs at 10 Pa and (a)700, (b)600 °C without Ar/H₂.

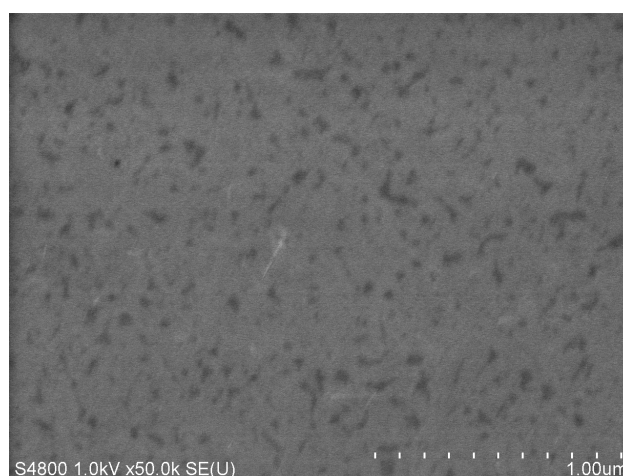


Fig. 4.16 SEM image of SWNTs at 10Pa and 700 °C without Ar/H₂.

4.2.3 1 Pa における ACCVD 合成

1 Pa における ACCVD 合成実験をおこなった。メカニカルブースタポンプの到達圧力には限界があり、1 Pa 程度が中真空領域での最低合成圧力である。

前節までの実験では、排気側のバルブを調整することで目標の圧力に制御していた。しかし、メカニカルブースタポンプの排気速度は $30 \text{ m}^3/\text{h}$ であり、また、到達圧力は $4 \times 10^{-2} \text{ Pa}$ であるため、メカニカルブースタポンプにより排気しながら 1 Pa の圧力で ACCVD 合成をおこなうためには、排気側のバルブを全開にした条件でエタノール供給側の超高真空バリアブルリークバルブを調整することで ACCVD 合成をおこなう。そのため、10 Pa 以上での実験と異なり、本節での実験では流量の調整をおこなうことはできない。

ラマン分光装置による分析結果を Fig. 4.17 に示す。最適合成温度は 600°C 中盤であることが確認でき、また G-band の強度が小さく、合成量は非常に少ないと考えられる。最適合成温度である 600°C では単層カーボンナノチューブの合成を確認できるが、その他の温度では、ラマンスペクトル全体の強度が低く、単層であると判断することは難しい。

また、Fig. 4.18 に最適合成温度である 600°C のサンプルを SEM により観察した結果を示す。チューブ状の物質がわずかではあるが合成されており、単層カーボンナノチューブの合成を裏付けるものである。

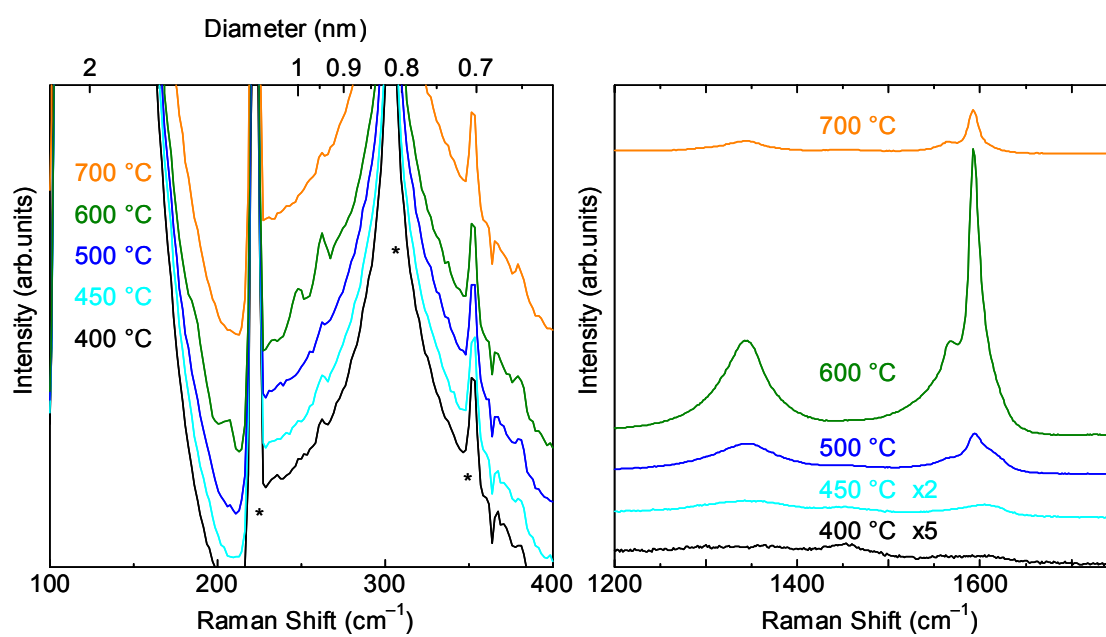


Fig. 4.17 Raman spectra of samples synthesized at 1 Pa.

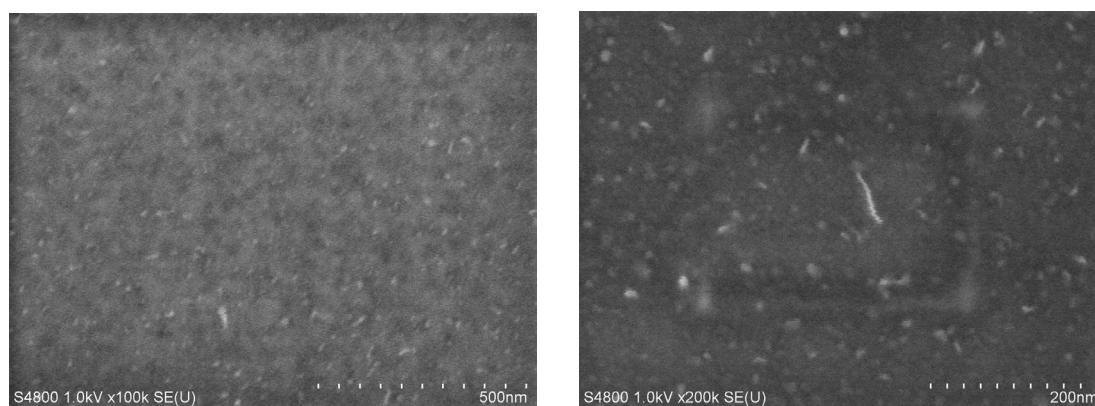


Fig. 4.18 SEM images of sample synthesized at 1 Pa, 600 °C.

4.2.4 TEM による直径分布の測定

Fig.4.19 に 10 Pa, 600 °C, 30 分, アルゴン・水素混合ガスによる還元をおこなわない状態で合成した単層カーボンナノチューブの TEM 像を示す. また, Fig.4.20 にそのときのラマンスペクトルにおける RBM 領域と, TEM 像から計算した単層カーボンナノチューブの直径分布を示す. 直径分布は, TEM 像から無作為に 50 点を抽出し測定したものである. Fig. 4.19 から分かるように, 直径の細い (1.0nm 以下) 単層カーボンナノチューブが多く合成されていることが分かる. また, このときの平均直径は, 1.3nm であった. この傾向は, ラマンスペクトルからも読み取ることができる. 標準的な ACCVD 合成における最適条件である 1.3 kPa, 800 °C の高温・高圧条件下では, 単層カーボンナノチューブ膜の平均直径は 2.0 nm 程度であることから, 低圧・低温で単層カーボンナノチューブを合成することで, 直径が細いナノチューブの収率が上昇することが分かる.

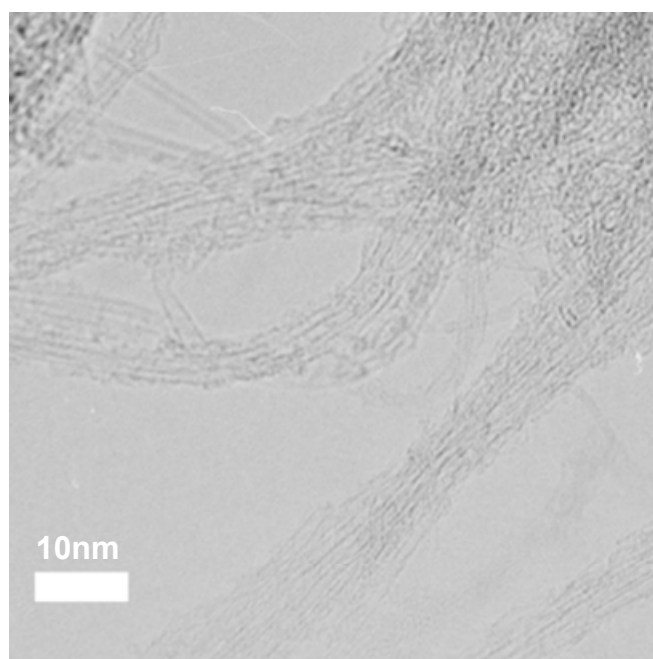


Fig. 4.19 TEM image of SWNTs synthesized at 10 Pa, 600 °C for 30 min without Ar/H₂.

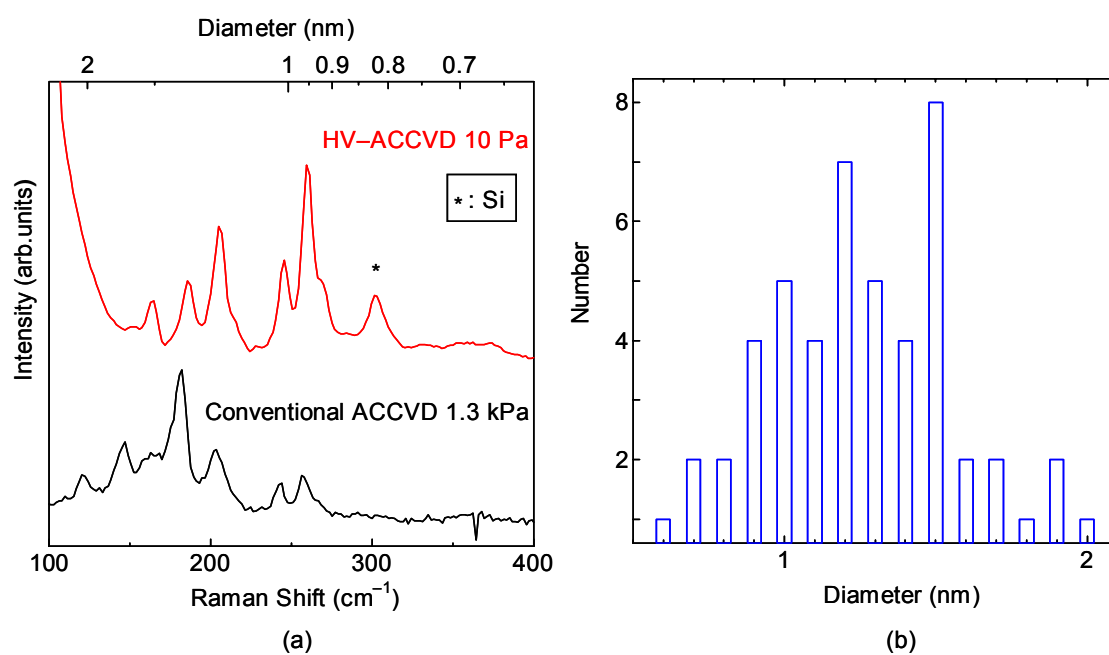


Fig. 4.20 (a) Raman spectra and (b) diameter distribution from TEM pictures. at 10 Pa, 600 °C for 30 min without Ar/H₂.

4.3 高真空領域における ACCVD 合成

ここでは、 10^{-1} Pa 以下という中真空領域において、CVD 合成実験をおこなった。不純物の影響を抑えるため、ACCVD 合成をおこなう前に、ターボ分子ポンプにより半日程度排気し、背圧を 10^{-6} Pa 以下にした。サンプル基板を昇温した後、エタノールを目的圧力まで流入させ、ACCVD 合成をおこなった。ACCVD 合成はターボ分子ポンプにより排気しながらおこない、合成圧力の調整は、エタノール側の超高真空バリアブルリークバルブにより調整した。高真空領域での圧力測定に用いるイオンゲージの最高測定圧力は 10^{-1} Pa 程度であり、それ以上の圧力中で使用することができないため、 10^{-1} Pa での合成はおこなわなかった。

4.3.1 10^{-2} Pa 以下における ACCVD 合成

エタノールの圧力を 10^{-2} 、 10^{-3} Pa とし、 400°C ～ 600°C までの温度において ACCVD 合成をおこなった。アレニウスの式から、温度が低くなるにつれて触媒の失活するまでにかかる時間は長くなると考えられるため、本節の実験では合成時間を 3 時間とした。

ラマン分光装置による分析結果をそれぞれ Fig. 4.21 に示す。中真空領域での結果と同様に、各圧力において、G-band の強度が最も強い最適な合成温度が存在する。また、最適合成温度は 10^{-2} Pa では 500°C 程度であり、 10^{-3} Pa では $450\sim 500^{\circ}\text{C}$ 付近であると考えられる。 $1\sim 10$ Pa 程度では最適合成温度は 600°C 前後であり、合成圧力を減少させることで最適合成温度が減少していることが分かる。しかし、圧力が非常に低いため、合成量が乏しく、ラマンスペクトルにおいても、特徴を掴むことが難しい。いずれのサンプルでも RBM ピークを確認することはできず、G-band において若干のスペクトルピークを確認することができる。G/D 比や G-band の形状から判断すると、単層カーボンナノチューブの特徴である G-band のスプリットを若干確認できるものの、G/D 比が低く、G-band 全体もなだらかであることから、単層カーボンナノチューブとグラフェンなどの炭素複合物が混合して合成されているのではないかと考えられる。

それぞれの圧力における最適合成温度におけるサンプルを SEM により観察した。観察結果を Fig. 4.22 に示す。いずれの図からもナノチューブ状の物質を確認することはできず、ラマンスペクトルにおける G-band も非常に小さいことから、サンプル基板上に合成物が非常に疎らにしか合成されていないのではないかと考

えられる．

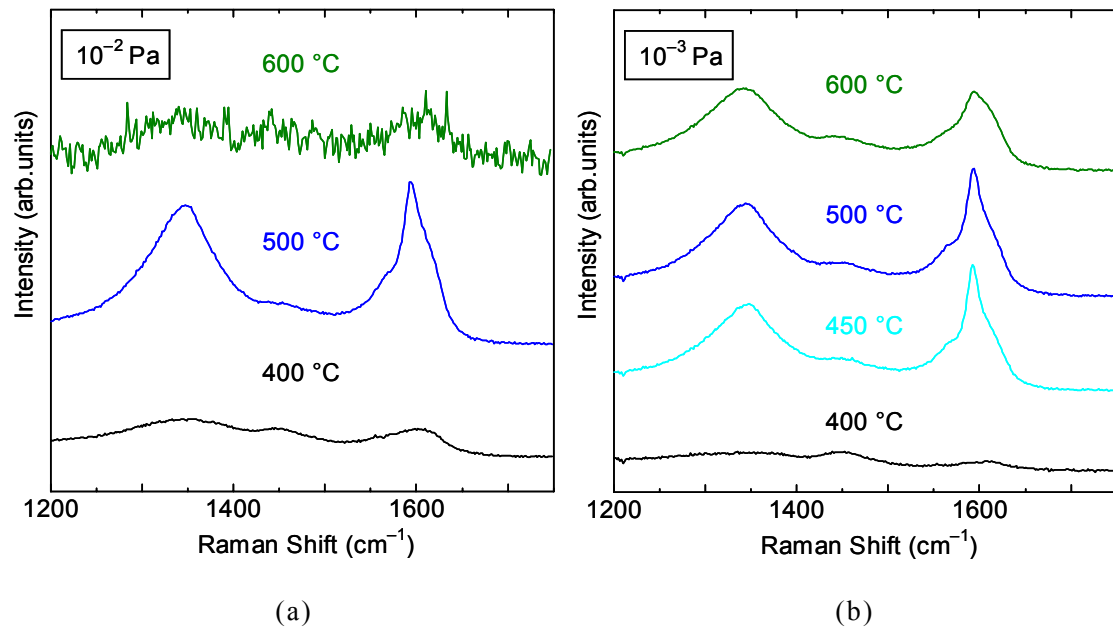


Fig. 4.21 Raman spectra of samples synthesized at (a) 10^{-2} Pa and (b) 10^{-3} Pa for 3 h.

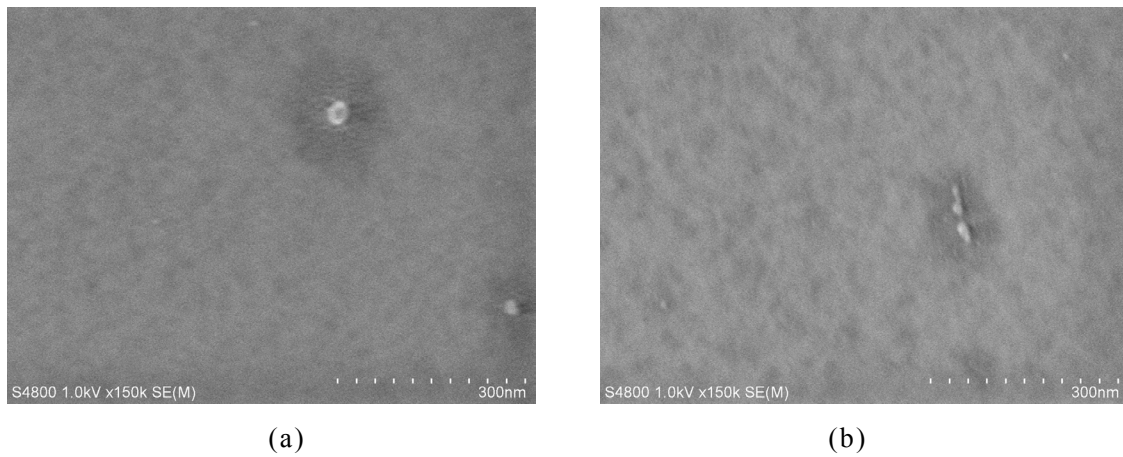


Fig. 4.22 SEM images of samples synthesized at (a) 10^{-2} , 500 °C and (B) 10^{-3} , 450 °C.

4.3.2 AFM 観察による構造評価

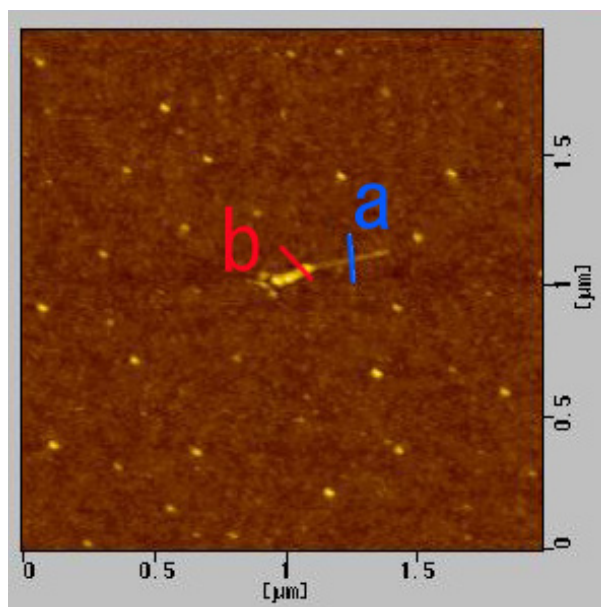
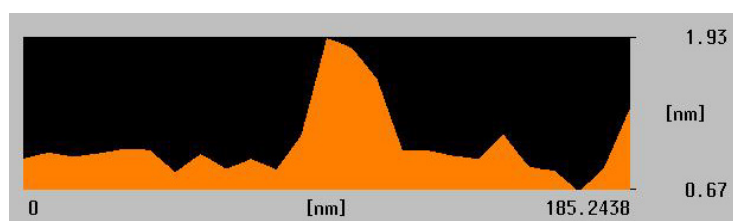
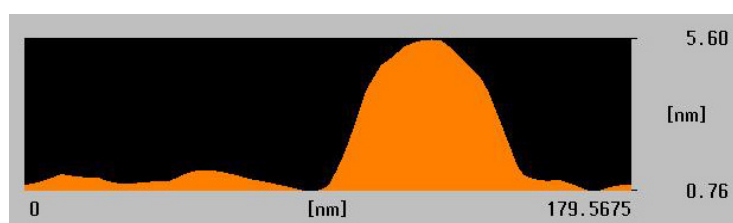


Fig. 4.23 AFM image of samples synthesized at 10^{-3} Pa 500 °C for 3 h.



(a)



(b)

Fig. 4.24 Cross-section diagrams of (a)SWNT and catalyst.

Fig. 4.21 の結果から 10^{-2} Pa 以下の合成圧力で合成した物質の合成量は非常に少なく、もし単層カーボンナノチューブが合成されていたとしても、バンドルを形成していない可能性があり、SEM では合成物を正確に観察できないと考えられる。そこで、垂直方向の分解能が SEM よりも優れている AFM により合成物の観察をおこなった。

Fig. 4.23 に AFM により観察した 10^{-3} Pa, 500 °C における結果を示す. チューブ状の物質が確認できる. 半球状の物質は凝集した触媒であると考えられ, 触媒からカーボンナノチューブが合成されていることが分かる. Fig. 4.25 に Fig. 4.24 中の 2 点の断面図を示す. (a) 点のチューブ状の物質は 0.9 nm 程度であり, ナノチューブであるとする直径が非常に細いことから, 単層カーボンナノチューブの可能性が高い. (b) 点は 4.9 nm 程度であり, 単層カーボンナノチューブの触媒であると考えられるが, 0.9 nm 程度の単層カーボンナノチューブを合成するための触媒としては, 直径は非常に大きい. これは, 始めは細い単層カーボンナノチューブを合成していた直径の細い触媒が, 次第に大きくなったと考えられる. 前節のラマン分光測定による分析結果を含め, 低温・低圧の条件下においても単層カーボンナノチューブ合成の可能性が高い.

4.3.3 時間変化による成長評価

ここでは, 合成時間が ACCVD 合成にどのような影響を与えるのかを調べる. 前節から, 10^{-2} Pa における最適な合成温度は 500 °C 前後であると判断することができる. そこで, 10^{-2} Pa, 500 °C の条件において合成時間を 3, 10, 30, 60, 180, 360, 740 分と変化させて ACCVD 合成をおこなった. ラマン分光装置による分析結果を Fig. 4.25 に示す. 30 分までは G-band の強度が増えており, 合成物が時間と共に成長していることが分かる. また 30 分においては, G-band が 2 つに分かれており, 単層カーボンナノチューブ合成の可能性が高い. 30 分と 60 分との G-band の強度が変わらないことから, 10^{-2} Pa においては 30 分前後で合成が終了し, 触媒が失活したと考えられる. 60 分以降は G-band の強度が少なくなり, 触媒の失活後はエタノールがゴミとして基板上に堆積しているのではないかと考えられる.

60 分におけるサンプルを SEM により観察した. 観察結果を Fig. 4.26 に示す. 非常に合成量は少ないがナノチューブ状の物質が確認できた.

以上の結果より, 触媒の失活は予想よりも早く, 10^{-2} Pa においては 30 分前後ではないかと考えられる. また, 合成された物質は単層カーボンナノチューブである可能性が高い.

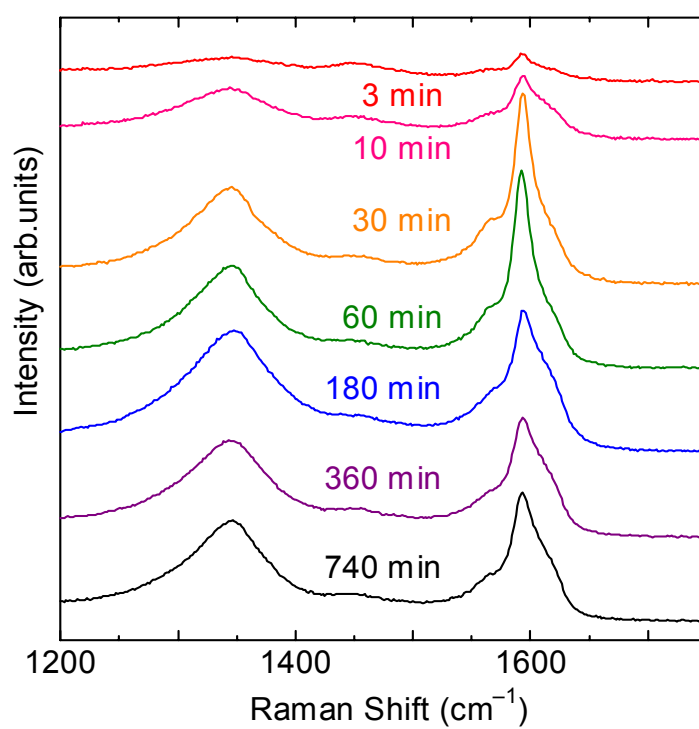


Fig. 4.25 Raman spectra of samples grown at 10^{-2} Pa 500 °C (optimal temperature of 10^{-2} Pa). The growth time were 3, 10, 30, 60, 180, 360, and 740 min.

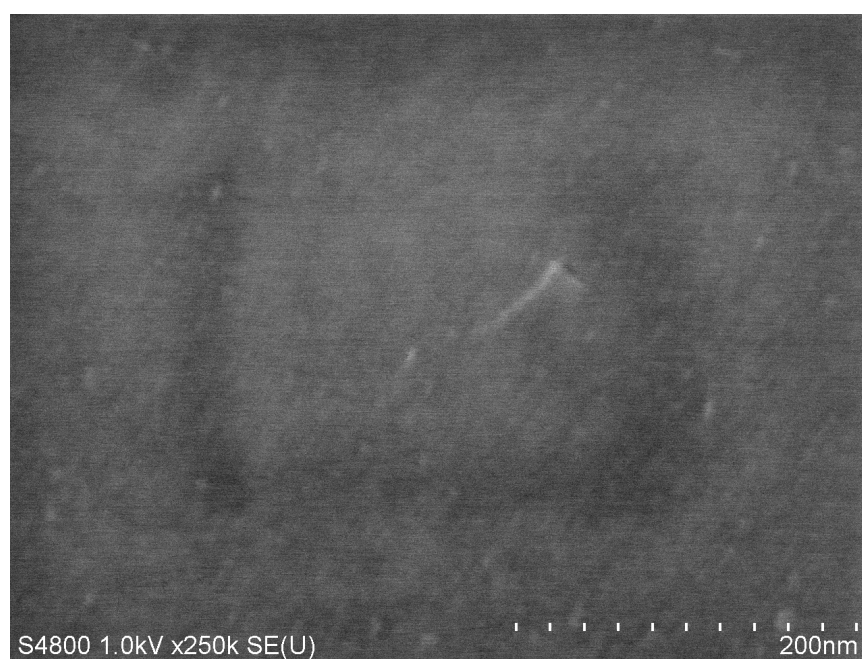


Fig. 4.26 SEM image of samples synthesized at 10^{-2} Pa, 500 °C, for 60 min.

4.4 圧力・温度の依存関係についての考察

Fig. 4.27, Fig. 4.28 にアルゴン・水素混合ガスによる還元をおこなった場合, おこなわなかった場合, それぞれの圧力・温度における G-band 成分の強度, G/D 比を示す. また, 中真空領域では合成時間を 30 分, 高真空領域では 3 時間としたが, 4.3.3 節で示したとおり, 触媒は完全に失活しており, それぞれの圧力において, カーボンナノチューブの成長は終了していると考えられる.

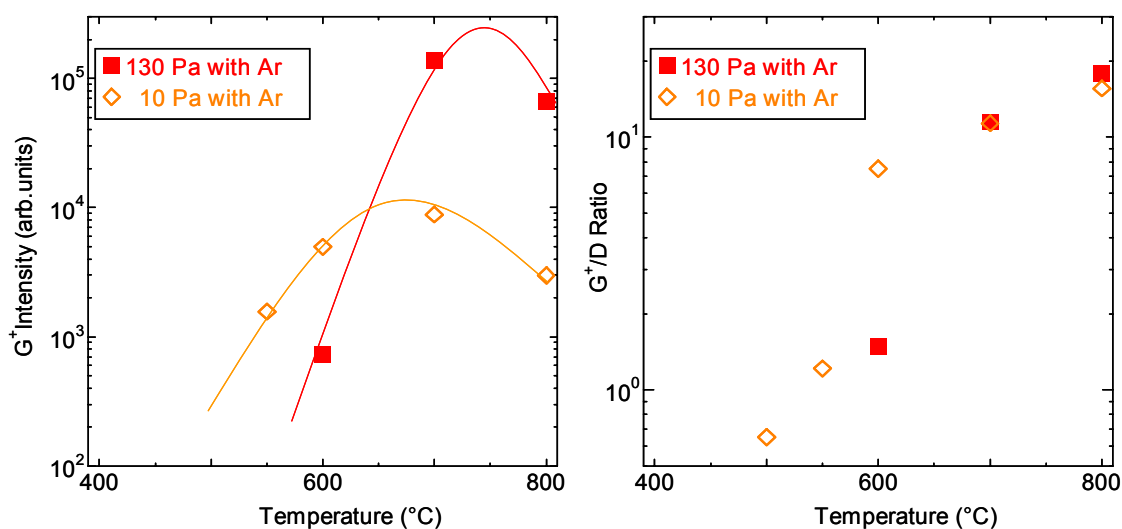


Fig. 4.27 G^+ Intensity and G^+/D Ratio of samples synthesized with Ar/H₂.

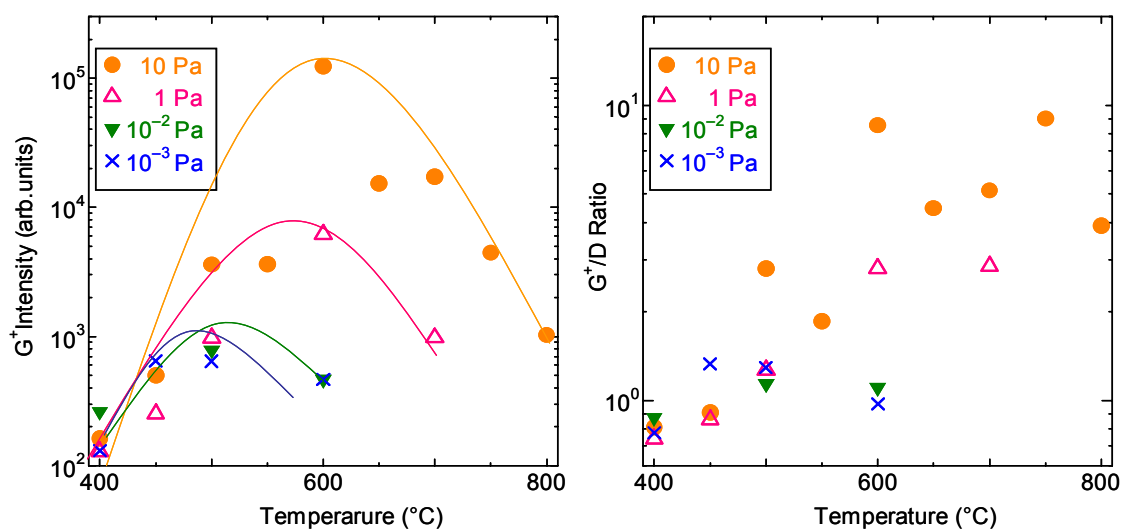


Fig. 4.28 G^+ Intensity and G^+/D Ratio of samples synthesized without Ar/H₂.

それぞれのグラフから、圧力を低くすることで、最適合成温度が減少していることが分かる。また、G/D 比は 800 °C 付近などの高温側付近で合成されたサンプルの方が高くなっており、高温側では一定値に飽和している。800 °C 付近では、アモルファスカーボンなどの不純物に対し、単層カーボンナノチューブの相対的安定性が増すことが G/D 比増加の原因であると考えられる。

圧力を低くすることで最適合成温度が減少する理由は、アレニウスの式から説明することができる。合成圧力がその最適合成温度におけるナノチューブ合成反応速度 R に比例すると考える。合成反応速度は、アレニウスの式により、

$$R = A \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right) \quad (4.1)$$

と表される。但し、 A [s^{-1}]を頻度因子、 E_a [eV]を活性化エネルギー、 k_B [eV/K]をボルツマン定数、 T [K]を絶対温度とする。自然対数($\log_e$)とすると、アレニウスの式は

$$\log R = \log A - \frac{E_a}{k_B T} \quad (4.2)$$

であり、常用対数($\log_{10}$)でプロットするためには、

$$\log_{10} R = \log_{10} A - \frac{E_a}{k_B T} \log_{10} e \quad (4.3)$$

となる。

よって、常用対数($\log_{10}$)でプロットしたアレニウスプロットの傾きを a とすると $\log_{10} e = 0.434294482$ 、 $k_B = 8.6174028 \times 10^{-5}$ (eV/K)を用いて、

$$a = -\frac{E_a}{k_B} \log_{10} e \quad (4.4)$$

となり、活性化エネルギーは、

$$E_a = -\frac{ak_B}{\log_{10} e} = -a \times 1.98423 \times 10^{-4} \text{ [eV]} \quad (4.5)$$

となる。

アルゴン・水素混合ガスによる還元をおこなわない条件 (Fig. 4.28) において、各圧力による最適合成温度によりアレニウスプロットを描く (Fig. 4.29) と活性化エネルギーは 3.89 [eV]と求まる。但し、それぞれの最適合成温度は Fig. 4.28 を基に推測したものである。今回おこなった実験では、時間変化による検討、また、50 °C 間隔などの詳細な最適合成温度の選定、実験の再現性の検討など、活性化エネルギーを厳密に求めるための評価をおこなっていないため、更なる調査が必要である。

低温における合成では、式(4.1)より、高温における合成よりも速度定数が減少し、触媒が失活するまでの時間が長くなる。これを炭素源分子と触媒との化学反応で考えると、単位時間に触媒が単層カーボンナノチューブ成長へと処理できる最大許容分子数は、温度の低下に伴い少なくなっていく。最大許容分子数以上の分子が単位時間に反応すると触媒を炭素構造物が覆い、触媒を失活させてしまう。つまり、低温では圧力が触媒の最大許容分子数以下まで小さくないと単層カーボンナノチューブは成長できない。以上の理由から、低圧条件下にならないと低温で単層カーボンナノチューブが合成できないと考えられる。

また、低圧・低温では単層カーボンナノチューブの成長速度が減少するため、単層カーボンナノチューブ成長中に触媒が不純物と反応する可能性が増すため、単層カーボンナノチューブに欠陥構造が生じ、G/D比が悪くなっているものと考えられる。

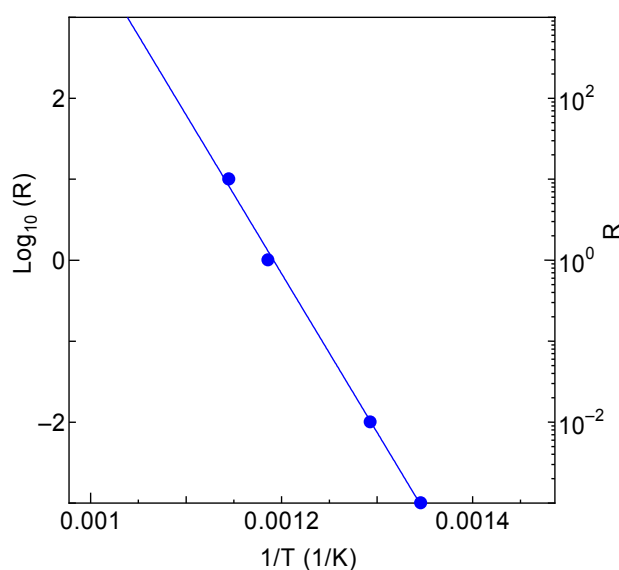


Fig. 4.29 Arrhenius plot of samples synthesized without Ar/H₂.

4.5 単層カーボンナノチューブの直径分布変化 についての考察

4.2.4 節で示した通り，触媒の還元をおこなわず，低圧・低温で合成した単層カーボンナノチューブの直径分布は，高圧で合成する標準的な ACCVD 合成よりも細くなる傾向を示した．

低圧・低温条件下において，直径の細い単層カーボンナノチューブが合成された理由は，合成温度が低くなるにつれて基板上の触媒の凝集作用が減少し，高温よりも直径の小さい触媒が基板上に分散されたためであると考えられる．直径の大きな触媒の方が，小さな触媒よりも触媒表面に付着した炭素が単層カーボンナノチューブとしての構造を取るために必要な構造緩和時間が長くなる．合成圧力が低圧の場合，単位時間に反応する分子数が少ないため，単位時間に供給される直径が大きな触媒では単層カーボンナノチューブにまで成長しないのではないかと考えられる．単層カーボンナノチューブ合成に用いられる触媒金属の濃度と単層カーボンナノチューブの直径分布との因果関係は Jeong ら[39, 40]により報告されており，低温により担持される触媒金属径が小さくなったことが直径の細い単層カーボンナノチューブの合成に寄与したと考えられる．

また，4.2.2 節で示した通り，アルゴン・水素混合ガスにより触媒を還元することで，同一圧力において最適合成温度は 100 °C 近く上昇し，低温での単層カーボンナノチューブ合成ができなかった．アルゴン・水素混合ガスにより触媒の還元をおこなった後で ACCVD 合成をおこなうという方法は，高圧の条件下において垂直配向単層カーボンナノチューブ膜の長尺合成に最適化されたものである．2.2.2 節で説明した通り，還元をおこなうことで一定サイズの触媒が析出し，垂直配向単層カーボンナノチューブ合成に最適な条件となる．標準的な ACCVD 装置において，垂直配向膜を形成した単層カーボンナノチューブの平均直径は 2.0 nm と，4.2.4 節で示した低圧条件下での平均直径より大きく，還元により析出した触媒は，直径が大きい状態で担持された，太い直径の単層カーボンナノチューブを合成するために最適な条件であると考えられる．高温・高圧条件下では直径の太い単層カーボンナノチューブ生成に適した条件であり，還元により触媒径が上昇したことが最適温度上昇につながったと考えられる．そのため，アルゴン・水素混合ガスにより触媒の還元をおこなった条件では，高温・高圧条件下では合成量が多いものの，成長する単層カーボンナノチューブは直径が太く，触媒の直径も

同様に大きい傾向にあり，低圧・低温合成ができない．

これらの作用が複合的に組み合わさることで，低温・低圧下において直径の細い単層カーボンナノチューブの収率が上昇したと考えられる．

4.6 触媒の失活原因についての考察

標準的な ACCVD 合成において、触媒失活のメカニズムには、炭素構造物が触媒を覆い、安定化構造を取るために失活するモデル、エタノールから熱分解した水や酸素などのガス吸着により触媒が失活するモデルなどが提案されている。単層構造物が触媒を覆い失活するモデルとは、以下のとおりである。触媒と炭素源との活性反応には限界圧力が存在し、膜生成反応で使用される炭素以上の多量の炭素が供給された結果、構造緩和が十分におこなわれない間に、新しい炭素が供給され、過剰な炭素が炭素網を構築して触媒表面を覆い安定構造を形成する。その結果新しい炭素の供給を受け付けることができなくなってしまうため、触媒が失活するというモデルである。アレニウスの式に従えば、合成圧力を低くした場合、単位時間あたりに触媒と反応する分子数は減少するため、式(4.1)中の頻度因子が減少することで、速度定数も減少する。その結果、上記いずれのモデルに対しても、低圧下では触媒反応に関わる分子数が減少することで、触媒の失活までの時間が増加することが予測される。しかし、4.3.3 節で示した通り、合成圧力が 10^{-2} Pa における触媒の失活時間は 30 分程度であった。標準的な ACCVD 装置にて 1.3 kPa の条件下では、触媒失活までの時間は 10 分程度であり、合成圧力を 10^5 倍したにも関わらず、失活時間は 3 倍程度にしか増加していない。以上の結果から、合成圧力が低圧においては、提案されている上記以外のメカニズムが触媒失活に強く影響していると考えられる。

低圧下では、単位時間に供給される炭素源が少ないことから、直径の太い単層カーボンナノチューブの成長は難しいと考えられる。前節で示した通り、直径の細い単層カーボンナノチューブの合成には触媒の直径も小さくしなければならないと考えられる。低温における合成では、高温に比べ触媒が凝集し焼結する作用は比較的小さいものの、長期間触媒を加熱するに従い若干ではあるものの凝集が進み、始めは小さい触媒も、徐々に直径が大きくなると考えられる。触媒の直径とその触媒から成長する単層カーボンナノチューブの直径に相関があるとすれば、触媒径が成長中に若干増加することで、成長中の直径の細い単層カーボンナノチューブを更に成長させることができなくなり、触媒が失活すると考えられる。

今後触媒の担持方法を変更し、基板上に直径の小さい触媒を分散することで、失活時間を長期化させ低温での単層カーボンナノチューブの収率が上昇するのではないかと考えられる。

第五章

結論

5.1 結論

- 高真空 CVD 装置を開発し，低リーク環境において合成温度・圧力を正確に制御しながら，低圧下での ACCVD 合成が可能となり，単層カーボンナノチューブ合成の素反応を分析することができるようになった．
- 圧力・温度を変えて ACCVD 合成をおこなうことで，単層カーボンナノチューブの圧力・温度の依存関係を示し，各圧力において最も合成量の多い最適合成温度は圧力を下げることにより低下することが分かった．
- 合成圧力を 10 Pa 以下の低圧にすることで，500°C という低温でもカーボンナノチューブが成長することが分かった．
- 低温・低圧下で合成された単層カーボンナノチューブの平均直径は 1.3nm と合成圧力を低くすることで，合成される単層カーボンナノチューブの直径が細い傾向を示すことが分かった．
- 触媒の直径が単層カーボンナノチューブの直径制御や失活に影響を与える可能性を示した．

5.2 今後の課題

今回使用したディップコート法における触媒金属濃度は、標準的な ACCVD 合成において垂直配向単層カーボンナノチューブ膜の長尺合成に最適化された条件であった。触媒の状態が単層カーボンナノチューブの成長に影響をあたえると考えられるため、ディップコート法における触媒濃度、また、触媒の担持方法自体を変え、低温・低圧状態での最適条件を探索することで、更なる低温での単層カーボンナノチューブ合成や低圧での合成量増加が期待できる。現在、合成圧力が 1 Pa 以下の低圧においては合成量が少なすぎ、ラマン分光装置による直径分布の測定や、TEM による観察ができないため、合成量を増やすことで、単層/多層の判別や、更なるキャラクタリゼーションが可能となる。以上の改良を加えることにより、直径の細い単層カーボンナノチューブを選択的に合成し、カイラリティ分布を狭めることができるのではないかと考えられる。

謝辞

丸山研究室に入って早二年，気が付けばあっという間に過ぎてしまいました．高真空 ACCVD 装置という新装置立ち上げに関われたことは，非常に幸運な経験で，日々勉強になることが多かったです．岡部君，井ノ上君と，高真空 ACCVD チームが今後丸山研の柱となってがんばって頂きたいです．

本研究をおこなうにあたり，有意義なご意見，ご指導を頂いた丸山教授に深く感謝致します．先生から頂いたアドバイスは，常に私の考えの範疇を一步も二歩も先を行っており，先生の考えに追いつこうと奔走するなかで，少しは成長できたのではないかと思います．

塩見講師には，研究室の兄貴的存在で論文作成の相談などで度々お世話になりました．渡辺さんには，物品の購入や，学会の手続き，実験装置の作製など，様々な場面で助けて頂きました．実験装置見学の際には，理化学研究所塩川先任研究員，浅倉君にお世話になり，装置作製の上で，非常に参考になりました．東京理科大学千足助教にもヒーターの作成の折，学会でお会いしたときや，メールなどで度々アドバイスを頂きました．京都大学宮内さんには，PD として丸山研に在籍されていた際，高真空 ACCVD チームの相談役として，生活面から，研究まで常にアドバイスを頂き感謝致します．

また，本研究を進める中で協力，検討して下さいました研究室諸氏に感謝致します．実験の進め方や，各種分析装置の操作方法など，村上さんには常にお世話になりました．熱設計など，お時間を割いて教えて頂き，熱力学への見地も広がりしました．思えば，丸山研に来て始めてお会いした方がエリックさんでした．研究室合宿の前日ということで，エリックさん以外誰も居らず，丸山研について流暢な日本語で教えて頂いたことが懐かしいです．実験装置の作製や，サーバ管理，就職についてなど，様々なことで桂さんには一番お世話になりました．何でも知っているだけでなく，何でも自分でやってしまう姿を時折拝見し，桂さんへの尊敬の念を禁じえません．卒業してからも，困ったときには相談に乗って下さい．シャンさんには，TEM の撮影で大変お世話になりました．シャンの見地の深さ，コミュ力の高さはさすがです．

僕の中で，大川君は常に CVD をやっていたようなイメージがあります．また，いつ話しても，物事をいろいろな視点から深く考えているなど感じ，コンサルにも向いていたのではないかと思います．今後，自動車用のガラスの低コスト製造法を思いついた折には，真っ先に電話してきて下さい．伊豆君．何だかんだ言い

ながら毎日直向に研究に向かっている（もしかすると〇ちゃんねるや二〇二〇動画を見ていただけかも？）姿には、いつも勉強させられました。神戸は、私が関西で京都に次ぐ2番目に好きな都市ですので、神戸を満喫して下さい。岡部君は職人気質で、装置立ち上げからいろいろ助かりました。音楽など自分の好きなことだけでなく、興味がないことにも積極的に関わっていくといいのではないかと思います。井ノ上君は非常に努力家で、実直に実験に取り組んできた姿を拝見し、密かに研究者に向いているのではないかと思います。修士では、あまり無理をしすぎないように気を付けて下さい。岡部君、井ノ上君と後輩に恵まれ、楽しい研究生活になりました。産総研見学に行った際、松尾君と夜遅くまで話していましたが、研究室とはまた違った印象で面白かったです。来年からもっと自を出していくといいと思います。昨年の冬期から来たということもあり、ツァオペイさん、ズン君、車君とはあまり交流する機会がありませんでしたが、日本にも慣れ、研究室をますます盛り上げて行って下さい。

最後に、学生生活の様々な面で理解と支援をして頂いた両親、祖父母に深く感謝致します。本当にありがとうございました。

参考文献

- [1] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl and R. E. Smalley, "C₆₀: Buckminsterfullerene", *Nature*, vol. 318, pp. 162-163, 1985.
- [2] S. Iijima, "Helical microtubes of graphitic carbon", *Nature*, vol. 354, pp. 56-58, 1991.
- [3] S. Iijima, and T. Ichihashi, "Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter", *Nature*, vol. 363, pp. 603-605, 1993.
- [4] R. Saito, G. Dresselhaus and M. S. Dresselhaus, "Physical properties of carbon nanotubes", Imperial College Press, 1998.
- [5] C. Journet, W. K. Maser, P. Bernier, A. Loiseau, M. Lamy de la Chapelle, S. Lefrant, P. Deniard, R. Leek and J. E. Fischer, "Large-scale production of single-walled carbon nanotubes by the electric-arc technique", *Nature*, vol. 388, pp. 756-758, 1997.
- [6] A. Thess, R. Lee, P. Nikolaev, H. J. Dai, P. Petit, J. Robert, C. H. Xu, Y. H. Lee, S. G. Kim, A. G. Rinzler, D. T. Colbert, G. E. Scuseria, D. Tomanek, J. E. Fischer and R. E. Smalley, "Crystalline ropes of metallic carbon nanotubes", *Science*, vol. 273, pp. 483-487, 1996.
- [7] P. Nikolaev, M. J. Bronikowski, R. K. Bradley, F. Rohmund, D. T. Colbert, K. A. Smith and R. E. Smalley, "Gas-phase catalytic growth of single-walled carbon nanotubes from carbon monoxide", *Chemical Physics Letters*, vol. 313 pp. 91-97, 1999.
- [8] H. Dai, A. G. Rinzler, P. Nikolaev, A. Thess, D. T. Colbert and R. E. Smalley, "Single-wall nanotubes produced by metal-catalyzed disproportionation of carbon monoxide", *Chemical Physics Letters*, vol. 260 pp. 471, 1996.
- [9] J. H. Hafner, M. J. Bronikowski, B. R. Azamian, P. Nikolaev, A. G. Rinzler, D. T. Colbert, K. A. Smith and R. E. Smalley, "Catalytic growth of single-wall carbon nanotubes from metal particles", *Chemical Physics Letters*, vol. 296, pp. 195, 1998.
- [10] H. M. Cheng, F. Li, X. Sun, S. D. M. Brown, M. A. Pimenta, A. Marucci, G. Dresselhaus and M. S. Dresselhaus, "Bulk morphology and diameter distribution of single-walled carbon nanotubes synthesized by catalytic decomposition of hydrocarbons", *Chemical Physics Letters*, vol. 289, pp. 602, 1998.

- [11] Y. Li, W. Kim, Y. Zhang, M. Rolandi, D. Wang and H. Dai, "Growth of single-walled carbon nanotubes from discrete catalytic nanoparticles of various sizes", *Journal of Physical Chemistry. B*, vol. 105 pp. 11424, 2001.
- [12] J.-F. Colomer, J.-M. Benoit, C. Stephan, S. Lefrant, G. Van Tendeloo and J. B. Nagy, "Characterization of single-wall carbon nanotubes produced by CCVD method", *Chemical Physics Letters*, vol. 345, pp. 11, 2001.
- [13] Y. Murakami, S. Chiashi, Y. Miyauchi, M. Hu, M. Ogura, T. Okubo and S. Maruyama, "Growth of vertically aligned single-walled carbon nanotube films on quartz substrates and their optical anisotropy", *Chemical. Physics. Letters*, vol. 385, pp. 298, 2004.
- [14] P. Nikolaev, M. J. Bronikowski, R. K. Bradley, F. Rohmund, D. T. Colbert, K.A. Smith and R. E. Smalley, "Gas-phase catalytic growth of single-walled carbon nanotubes from carbon monoxide", *Chemical Physics Letters*, vol. 313, pp. 91-97, 1999.
- [15] S. Arepalli, P. Nikolaev, W. Holmes and C. D. Scott, "Diagnostics of laser-produced plume under carbon nanotube growth condition", *Applied Physics A*, vol. 69, pp. 1-9, 1999.
- [16] A. A. Puretzky, H. Schittenhelm, X. Fan, M. J. Lance, L. F. Allard Jr. and D. B. Geohegan, "Investigation of single-wall carbon nanotube growth by time-restricted laser vaporization", *Physical Review B*, vol. 65, pp. 245425-245433, 2002.
- [17] R. Sharma and Z. Lqbal, "In situ observations of carbon nanotube formation using environmental transmission electron microscopy", *Applied Physics Letters*, vol. 84, no. 6, pp. 990-992, 2004.
- [18] T. Shiokawa, B.-P. Zhang, M. Suzuki and K. Ishibashi "Low pressure chemical vapor deposition of single-wall carbon nanotubes", *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 45, no. 23, pp. L605-L607, 2006.
- [19] T. Shiokawa, H. Yoshida, M. Asakura and K. Ishibashi "Low-pressure alcohol chemical vapor deposition of single-wall carbon nanotubes with in situ catalyst deposition", *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 47, no. 4, pp. 1978-1981, 2008.
- [20] K. Tanioku, T. Maruyama and S. Naritshuka, "Low temperature growth of carbon nanotubes on Si substrates in high vacuum", *Diamond & Related Materials*, vol. 17, pp. 589-593, 2008.
- [21] S. Maruyama, R. Kojima, Y. Miyauchi, S. Chiashi, and M. Kohno,

- “Low-temperature synthesis of high-purity single-walled carbon nanotubes from alcohol”, *Chem. Phys. Lett.*, vol. 360, pp. 229-234, 2002.
- [22] Y. Murakami, Y. Miyauchi, S. Chiashi, and S. Maruyama, “Characterization of single-walled carbon nanotubes catalytically synthesized from alcohol”, *Chem. Phys. Lett.*, vol. 374, pp. 53-58, 2003.
- [23] Y. Murakami, S. Chiashi, Y. Miyauchi, and S. Maruyama, “Direct synthesis of single-walled carbon nanotubes on silicon and quartz-based systems”, *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 43, pp. 1221-1226, 2004.
- [24] Y. Murakami, Y. Miyauchi, S. Chiashi and S. Maruyama, “Direct synthesis of high-quality single-walled carbon nanotubes on silicon and quartz substrates”, *Chem. Phys. Lett.*, vol. 377, pp. 49-54, 2003.
- [25] Y. Murakami, S. Chiashi, Y. Miyauchi and S. Maruyama, “Direct synthesis of single-walled carbon nanotubes on silicon and quartz based systems”, *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 43, no.3, pp. 1221-1226, 2004.
- [26] M. Hu, Y. Murakami, M. Ogura, S. Maruyama and T. Okubo, “Morphology and chemical state of Co-Mo catalysts for growth of single-walled carbon nanotubes vertically aligned on quartz substrates”, *Journal of Catalysis*, vol. 225, pp. 230, 2004.
- [27] H. Sugime, S. Noda, S. Maruyama and Y. Yamaguchi, “Multiple "optimum" conditions for Co-Mo catalyzed growth of vertically aligned single-walled carbon nanotube forests”, *Carbon*, vol. 47, no. 1, pp. 234-241, 2009.
- [28] 濱口 宏夫, 平川 暁子, “ラマン分光”, 学会出版センター, 1988.
- [29] 大成 誠之助, “固体スペクトロスコピー”, 裳華房, 1994.
- [30] A. M. Rao, E. Richter, S. Bandow, B. Chase, P. C. Eklund, K. A. Williams, S. Fang, K. R. Subbaswamy, M. Menon, A. Thess, R. E. Smalley, G. Dresselhaus and M. S. Dresselhaus, “Diameter-selective raman scattering from vibrational modes in carbon nanotubes”, *Science*, vol. 275, pp. 187-191, 1997.
- [31] H. Kataura, Y. Kumazawa, Y. Maniwa, I. Umezu, S. Suzuki, Y. Ohtsuka and Y. Achiba, “Optical properties of single-wall carbon nanotubes”, *Synthetic Metals*, pp. 2555-2558, 1999.
- [32] 日本電子顕微鏡学会関東支部編, “走査電子顕微鏡の基礎と応用”, 共立出版株式会社, 1983.
- [33] 日本表面科学会編, “表面分析技術選書 透過型電子顕微鏡”, 丸善, 1999.
- [34] 村上 陽一, 2005 年 1 月撮影 (JEOL 2000FX2 120 kV).

- [35] 西川 治, “走査型プローブ顕微鏡 STM から SPM へ”, 丸善株式会社, 1998.
- [36] 森田 清三, “走査型プローブ顕微鏡基礎と未来予想”, 丸善株式会社, 2000.
- [37] S. Suzuki, D. Takagi, Y. Homma, Y. Kobayashi, “Selective removal of carbon nanotubes utilizing low-acceleration-voltage electron irradiation damage,” *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 44, no. 4, pp. L131-L135, 2005.
- [38] 千足 昇平, “環境 AFM 装置内での単層カーボンナノチューブ生成とその場ラマン測定”, 東京大学博士論文, 2006.
- [39] G.-H. Jeong, S. Suzuki, Y. Kobayashi, A. Yamazaki, H. Yoshimura and Y. Homma, “Effect of nanoparticle density on narrow diameter distribution of carbon nanotubes and particle evolution during chemical vapor deposition growth”, *J. Appl. Phys.*, vol. 98, pp. 124311, 2005.
- [40] G.-H. Jeong, A. Yamazaki, S. Suzuki, Y. Kobayashi and Y. Homma, “Behavior of catalytic nanoparticles during chemical vapor deposition for carbon nanotube growth”, *Chem. Phys. Lett.* vol. 422, pp. 83-88, 2006.

以上

1-85 ページ 完

修士論文

平成 21 年 2 月 13 日 提出

76214 山本 洋平